ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUILLET 1926.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES LALLEMAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Nickel, cobalt et diabète.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **M. Mâchebœuf.**

En faisant connaître les résultats de nos expériences sur la distribution du nickel et du cobalt dans les organes de l'homme et des animaux, nous avons attiré l'attention sur la teneur relativement élevée du pancréas ([1]).

Dans la suite, guidés par toute une série de recherches sur le rôle du manganèse et d'autres éléments dans les processus biologiques, nous avons réussi à découvrir une influence des deux nouveaux éléments de la matière vivante sur certaines préparations d'insuline ([2]).

Comme le diabète ou, plus exactement, certaines formes de diabète dépendent d'une altération soit anatomique, soit peut-être simplement fonctionnelle du pancréas, il n'était pas illogique de rechercher si, à l'aide de petites quantités de nickel et de cobalt, introduites dans la circulation générale, on pourrait obtenir la guérison ou tout au moins l'amélioration de certains cas de la maladie.

Nous avons commencé cette recherche il y a plus d'une année, d'abord avec le nickel ou le cobalt seuls, puis avec les deux métaux réunis. Nous avons utilisé pour cela les solutions salines dont nous avons donné les formules en décrivant nos expériences physiologiques ([3]). Ces solutions, qui

---

([1]) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1305.
([2]) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1504, et 183, 1926, p. 5.
([3]) Elles doivent être stérilisées à froid, par filtration à la bougie de porcelaine.

peuvent être ajoutées en proportions diverses à du blanc d'œuf, à du sérum de cheval ou à du sérum humain sans produire la moindre coagulation ni le moindre louche, sont très bien supportées localement, même en injections sous-cutanées : elles ne provoquent aucune douleur et se résorbent avec facilité. Au début du traitement, tel qu'il est encore expérimenté aujourd'hui, on injecte 5^{cm^3} de solution tous les deux jours; après 4 à 5 injections, on continue à raison de 10^{cm^3} tous les deux jours.

Même avec ces très petites doses (nous rappelons qu'il y a seulement $0^{mg},1$ des métaux considérés par centimètre cube), on observe ordinairement, sous l'influence des premières injections, une augmentation plus ou moins nette de la quantité de sucre éliminé en 24 heures, cette augmentation de la glycosurie pouvant être accompagnée d'une plus grande glycémie et d'une plus grande polyurie.

Puis apparaissent des différences frappantes entre les cas de diabète :

Dans les uns (5 enfants sur 5 traités, adultes et vieillards atteints de diabète du type consomptif), il n'y a pas eu d'amélioration et, dans l'état actuel de la question, on a cru préférable de suspendre le traitement;

Dans les autres cas, au contraire, on a constaté un retour partiel ou complet de la diurèse au volume normal, avec disparition concomitante de la soif, une diminution progressive allant parfois jusqu'à la suppression plus ou moins durable du sucre urinaire, une tolérance augmentée vis-à-vis des glucides, quelquefois, mais pas toujours, un abaissement de la glycémie.

Une perspective du nouveau traitement que nous indiquons est particulièrement intéressante à envisager : c'est l'administration du nickel et du cobalt, non plus par injection hypodermique, mais par la bouche. Il semble, en effet, étant donnée la diffusibilité des deux métaux, tels qu'ils se trouvent en solution, que la pénétration dans l'organisme doive être aussi assurée par la seconde voie que par la précédente. Les premières expériences que nous avons faites dans ce sens semblent bien justifier la prévision théorique.

Signalons enfin le cas d'un diabétique ancien, soumis depuis deux années sans interruption au traitement par l'insuline (deux injections de 20 unités cliniques chaque jour), chez lequel nous avons obtenu une plus grande tolérance aux glucides et une réduction de 25 pour 100 de la quantité d'insuline injectée par simple absorption buccale de 10^{g} de solution mixte de nickel et de cobalt, chaque jour, une heure avant le principal repas.

Toutes ces expériences sont encourageantes, mais nous ne saurions les

considérer qu'au titre de préliminaires. Nous aurions préféré, avant d'en publier les résultats, les multiplier et les systématiser, examiner avec soin les différences que peuvent présenter le nickel et le cobalt, employés seuls ou associés, rechercher même s'il n'y a pas des cas de diabète particulièrement sensibles à l'action de l'un ou de l'autre de ces métaux, etc. Mais il aurait fallu pour cela disposer de beaucoup de temps et de moyens qui nous manquent. On n'a pas l'habitude d'hospitaliser les cas de diabète non compliqués ; or, sans hospitalisation, c'est-à-dire sans une surveillance effective, on ne peut que très difficilement s'assurer des effets d'un traitement. Nous avons pensé qu'il valait mieux, dans ces conditions, porter nos premières observations à la connaissance des physiologistes et des médecins, et favoriser ainsi la multiplication des recherches.

Plusieurs spécialistes, ayant toute l'autorité désirable, ont déjà été mis au courant de ces expériences ; nous leur laisserons publier les résultats de leurs observations personnelles [1].

HYDRAULIQUE. — *Détermination expérimentale du coefficient de débit des tuyères fonctionnant en écoulement libre.* Note [2] de MM. **Rateau, Leroux** et **Bourgeat.**

A la suggestion de M. Rateau, et suivant un programme arrêté par lui, des expériences ont été entreprises en vue de la détermination précise du coefficient m de débit de tuyères, fonctionnant en écoulement libre, défini par $q = m\omega\sqrt{2gh}$, où ω est la section de sortie.

Les tuyères étudiées, dont les profils ont été dessinés dans l'idée d'atteindre les plus forts coefficients possibles avec des lignes simples, sont de deux types; les figures 1 et 2 indiquent leurs formes et leurs dimensions relatives en fonction du diamètre de sortie pris comme unité. Il a été construit 6 tuyères en bronze, calibrées au $\frac{1}{100}$ de millimètre, 4 du type A, de diamètres 1, 2, 4 et 8^{cm}, et 2 du type B, de diamètres 2 et 4^{cm}. Pour les deux tuyères de 2^{cm}, l'ajutage cylindrique, de 0,2 diamètre de longueur, est amovible; on a pu ainsi opérer avec ou sans lui.

Les expériences ont consisté à alimenter chaque tuyère sous des charges variant, en progression géométrique, entre 0,1 et 8^{m}, et à mesurer, avec

---

(1) Voir ci-dessous, p. 326, la Note de M. F. Rathery et Mlle L. Levina.

(2) Séance du 19 juillet 1926.

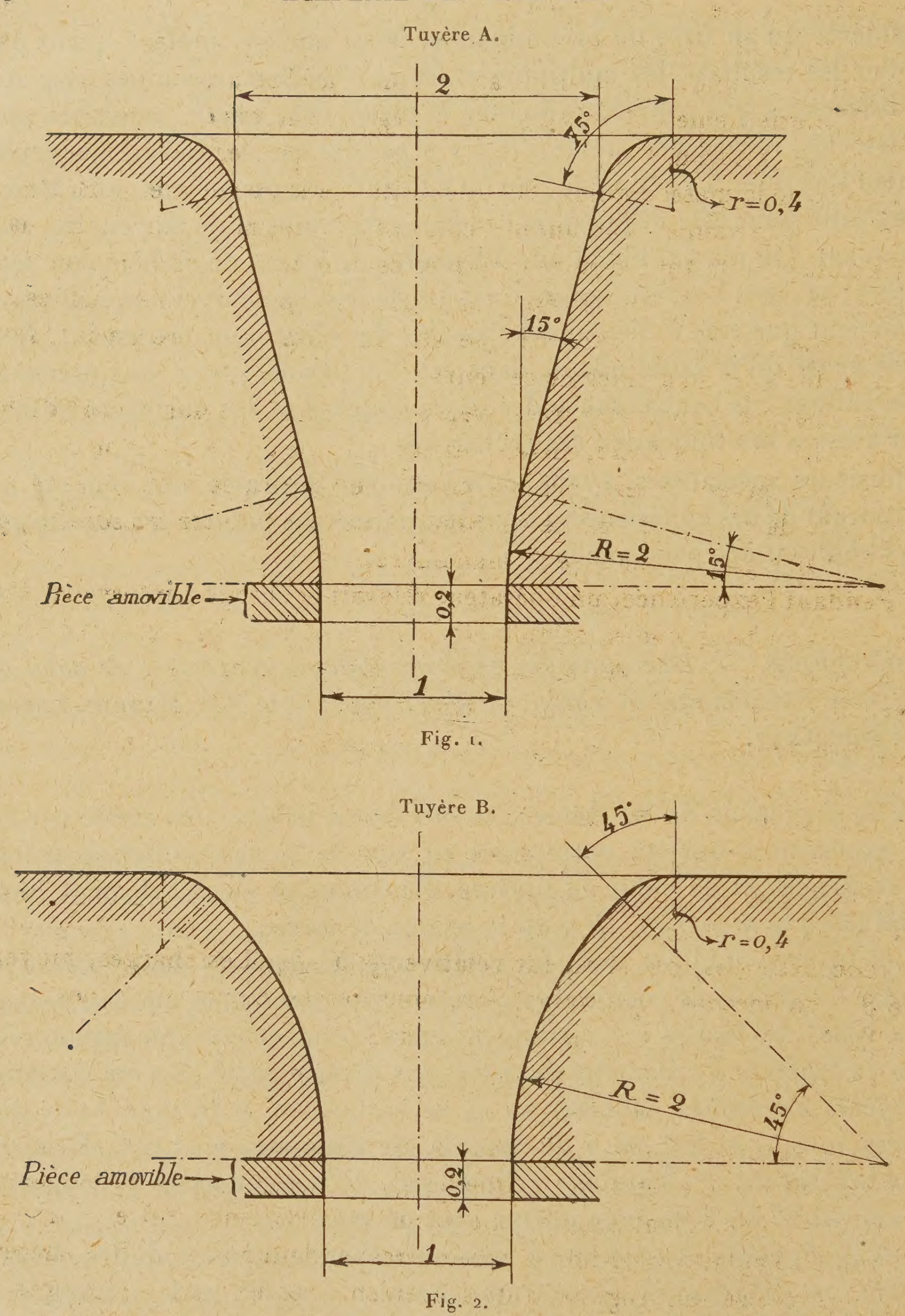


Fig. 1.

Fig. 2.

toute précision réalisable, les charges et les débits correspondants. La tuyère était fixée au centre du fond circulaire plan d'un réservoir cylin-

drique en tôle, de 1^m de diamètre intérieur et 1^m de hauteur, d'axe parfaitement vertical. Ce réservoir, entièrement clos, était alimenté au moyen d'une tuyauterie d'adduction d'eau venant d'un bac à trop-plein, et comportait intérieurement divers dispositifs régularisateurs du courant et amortisseurs de la turbulence, et destinés aussi à s'opposer à tout mouvement gyratoire de la masse liquide. Ces dispositifs se sont montrés parfaitement efficaces. Une vanne en amont du réservoir permettait de régler la charge sur l'orifice de la tuyère entre quelques centimètres, voire quelques millimètres d'eau, et 7 à 8^m, le réservoir demeurant plein, même sous les plus faibles charges, ce qui assurait une alimentation régulière de la tuyère, irréalisable sans un artifice de ce genre.

Les charges étaient mesurées avec un manomètre à eau de 10^m de hauteur, et les volumes d'eau, suivant les cas, à l'aide d'une bâche ou de bassins jaugés par pesées. L'eau débitée pouvait être dirigée à volonté vers les appareils de jaugeage (bâche ou bassins) par un collecteur oscillant, permettant une grande rapidité de manœuvre.

Pendant l'expérience, un opérateur relevait la charge à intervalles égaux de 15, 20 ou 30 secondes, selon la durée de la mesure, de manière à obtenir chaque fois huit lectures au moins. On mesurait aussi la température de l'eau dans la bâche ou dans le bassin au moyen d'un thermomètre à mercure donnant le $\frac{1}{10}$ de degré, et la température de la salle au voisinage du manomètre.

Approximation des résultats. — Le volume des bassins était apprécié avec une erreur relative de $\frac{1}{5000}$, et celui de la bâche à $\frac{1}{10000}$ près. Les temps étaient mesurés avec une approximation de $\frac{1}{10}$ de seconde au début d'une expérience, $\frac{1}{10}$ de seconde à la fin, soit au total $\frac{2}{10}$, pour des durées de 180 à 1000 secondes, ou en valeur relative $\frac{1}{900}$ à $\frac{1}{5000}$. Les charges, moyennes de 8 à 20 mesures, pouvaient être considérées comme connues à $\frac{1}{10}$ de millimètre à 1^{mm} près suivant leurs valeurs, soit $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{8000}$ d'erreur possible. Dans ces conditions, l'erreur relative d'ensemble peut être évaluée en moyenne à $\frac{1}{1000}$. Effectivement, quand un régime était bien établi, des mesures successives de m, surtout pour des valeurs élevées de la charge, ne différaient entre elles souvent que de $\frac{1}{10000}$ à $\frac{5}{10000}$; assez fréquemment les nombres coïncidaient exactement jusqu'au quatrième chiffre. Par contre, quand on voulait tracer une courbe correspondant à des chiffres successifs, ou reproduire un régime antérieurement réalisé, il n'était pas rare d'observer des écarts supérieurs à $\frac{1}{1000}$, notamment pour certaines charges, voisines de $0^m,5$, et auxquelles le régime semble un peu instable.

Le nombre total des mesures effectuées a dépassé 650. Ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'examen des graphiques 3 à 6, la proportion des points expérimentaux qui se groupent dans une zone de $\frac{2}{1000}$ de largeur atteint 80 pour 100 et est même souvent, notamment avec les petits diamètres, sensiblement supérieure.

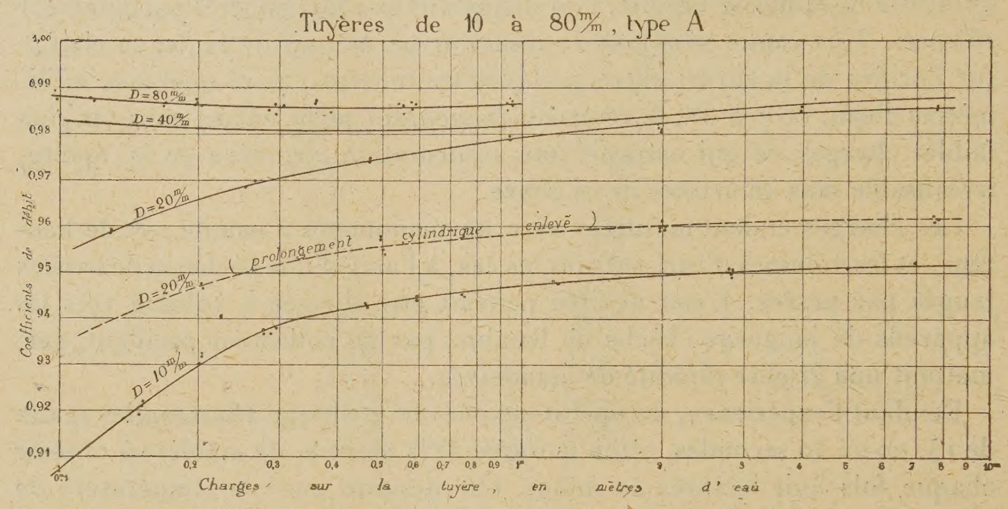


Fig. 3. — Coefficients de débit à la température de 12°.
(Voir *fig.* 5 pour les points relatifs à la tuyère de 40mm.)

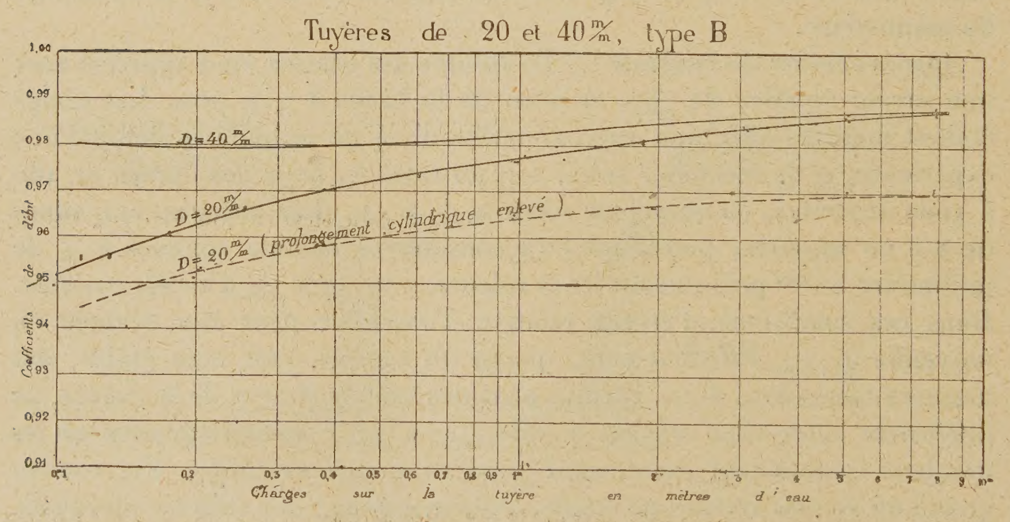


Fig. 4. — Coefficients de débit à la température de 12°.
(Voir *fig.* 6 pour les points relatifs à la tuyère de 40mm.)

Conclusions. — 1° La forme du profil longitudinal de la tuyère (recti-

ligne ou circulaire) ne semble pas exercer une très grande influence. Les valeurs de m, toutes choses égales d'ailleurs, sont sensiblement équivalentes, avec peut-être une légère supériorité du profil A (rectiligne) pour les faibles et moyennes charges, et au contraire, du profil B (circulaire) pour les charges élevées.

En ce qui concerne l'aspect du jet s'échappant de la tuyère, le profil rectiligne donne des veines plus régulières et de plus belle tenue que le profil circulaire.

Beaucoup plus considérable paraît être, par contre, l'influence de l'ajutage cylindrique à la sortie de la tuyère; la suppression de cet ajutage, aux tuyères de 2^{cm}, a fait baisser le coefficient de débit de 1,5 à 2 pour 100 et plus, surtout avec le profil rectiligne A, ainsi que l'on s'en rend compte à l'examen des figures 3 et 4.

2° m croît avec les dimensions des tuyères. L'influence est surtout sensible pour les faibles charges, alors que le rapprochement des courbes s'accentue pour les charges élevées. Toutes autres choses égales, m varie à peu près linéairement pour les valeurs du diamètre de sortie comprises entre 8 et 2^{cm}; la diminution est beaucoup plus forte pour la tuyère de 1^{cm}.

3° En général, et tout au moins pour les petits diamètres, m croît constamment avec la charge, et tend vers un maximum voisin de 0,99, surtout avec les diamètres moyens et grands. Avec ces diamètres, il semble se relever également pour les faibles valeurs de la charge, en passant par un minimum aux environs de $0^{m},5$, du moins aux températures voisines de 15°.

4° L'aspect de la veine à la sortie varie avec la charge. Pour les valeurs élevées, la veine est stable et sensiblement cylindrique, mais d'aspect trouble, sauf sur une longueur de 1 à 2^{cm} à la sortie de la tuyère, où elle est parfaitement transparente. Quand la charge s'abaisse, la turbulence diminue, la zone transparente s'allonge; bientôt on ne remarque plus que quelques vibrations et pulsations, et enfin la veine devient parfaitement stable et transparente; elle a l'aspect d'un bâton de cristal. D'abord cylindrique, elle s'amincit en forme de conque renversée si l'on abaisse la charge à quelques centimètres ou quelques millimètres. Cet effet est dû à la prépondérance de l'action de la gravité après la sortie de la tuyère.

Avec la tuyère de 8^{cm}, même pour les plus faibles charges, la veine n'est jamais parfaitement tranquille, mais est toujours le siège de déformations et pulsations lentes.

Il semble qu'à la charge de $0^{m},5$ il se produise un changement de régime;

les courbes n'ont pas la même allure en deçà et au delà; c'est pour les charges inférieures à $0^m,5$ qu'on observe, aux températures élevées, avec les grands et moyens diamètres, une augmentation de m.

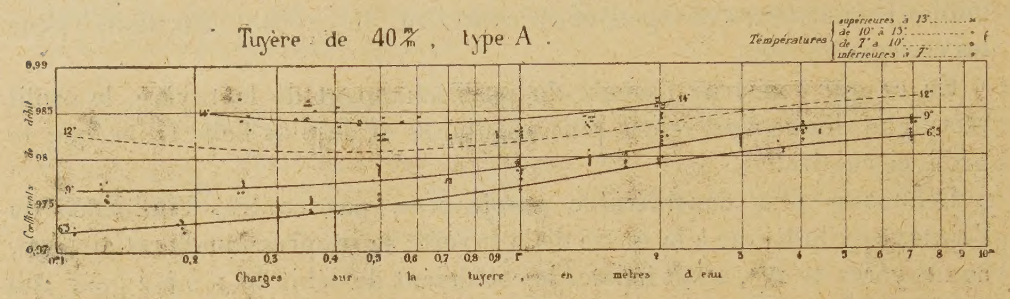


Fig. 5. — Variation du coefficient de débit avec la température de l'eau.

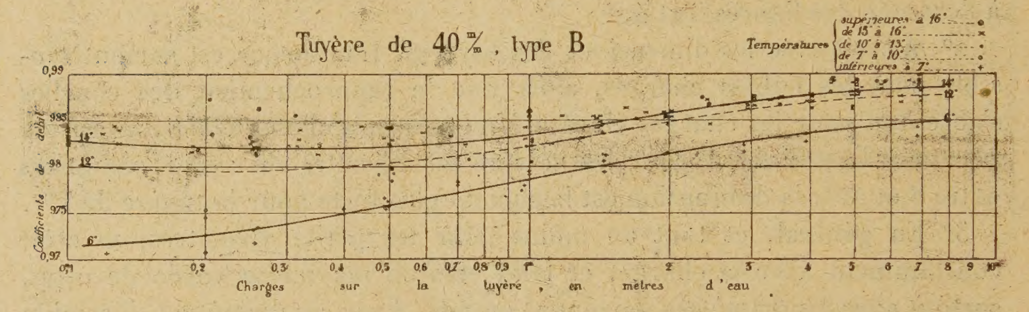


Fig. 6. — Variation du coefficient de débit avec la température de l'eau.

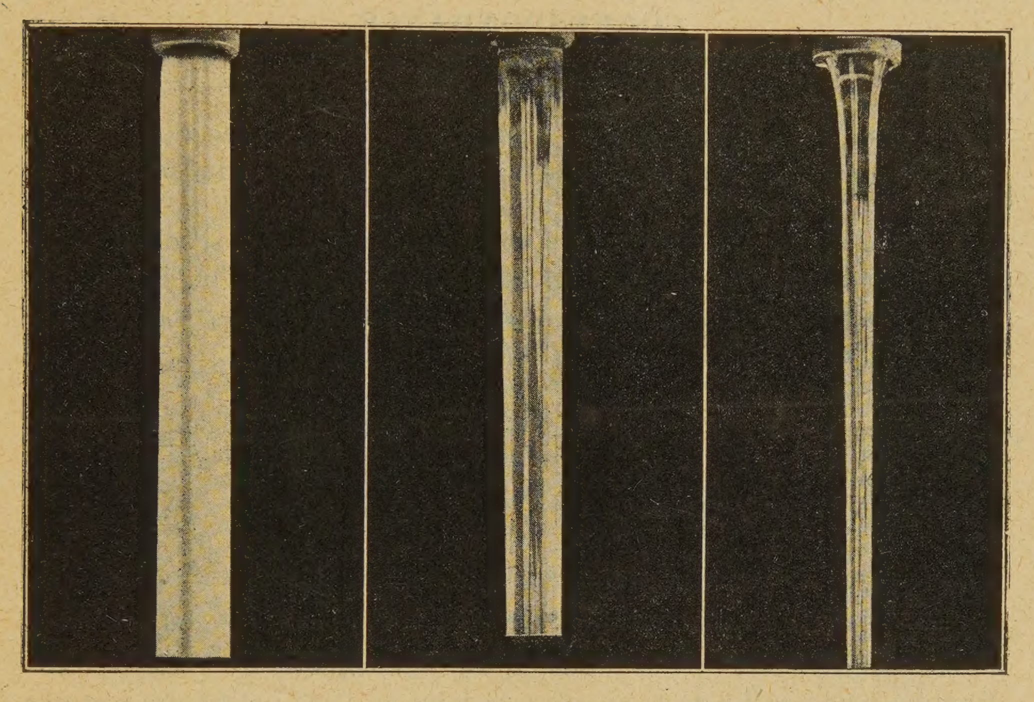
5° La température exerce une influence considérable, d'autant plus sensible que la charge est plus faible. Les figures 5 et 6 montrent cette influence pour les deux tuyères de 4^{cm}, et pour des températures variant de 6° à 14°. La viscosité joue donc un rôle important.

Nota. — Les expériences ci-dessus résumées, qui ont été effectuées avec une précision qu'il paraît bien difficile de dépasser, et les résultats qu'elles ont fournis, offrent un haut intérêt, d'abord pour la théorie de l'hydraulique, mais, surtout, au point de vue pratique, pour les mesures de débit simples et correctes à l'aide de tuyères dont l'emploi serait normalisé. Nous avons maintenant l'assurance qu'en utilisant des tuyères semblables à celles dont les formes sont indiquées dans la Note et opérant avec soin, on pourra obtenir des chiffres exacts à quelques millièmes près.

Il reste désirable d'étendre les expériences à des charges supérieures à 8^m, à des diamètres plus grands que 8^{cm}, et à des températures au-dessus de 16°.

Cependant, en extrapolant les résultats actuels, on aura tout de même, dans ces cas, une approximation suffisante puisque les variations du coefficient de dépense ne peuvent dépasser quelques millièmes.

Aspect de la veine avec la tuyère de 40^{mm}, type A. (Profil rectiligne.)



H = 8^{m}. Veine trouble.	H = 0^{m},20. Veine transparente, cylindrique.	H = quelques millimètres. Veine transparente, effilée.
(Régime turbulent.)	(Régime non turbulent.)	

Il conviendrait aussi d'expérimenter *avec les mêmes formes de tuyères* sur des fluides autres que l'eau, spécialement l'air (avec la vapeur d'eau, c'est déjà en partie fait par mes propres expériences de 1896 et toutes celles qui ont été faites depuis). Malheureusement il faudrait pour cela pouvoir disposer d'un outillage coûteux, notamment d'un gazomètre de grande capacité.

Je crois bien que c'est la première fois qu'on a mis nettement en évidence les variations du coefficient de débit avec la charge et avec la température de l'eau, et qu'on a prouvé la possibilité d'atteindre une valeur voisine de 0,99.

Ce travail démontre l'utilité fondamentale de laboratoires bien outillés

ouverts au public et susceptibles d'apporter une aide au perfectionnement des théories et des applications de l'hydraulique.

A. R.

CORRESPONDANCE.

BALISTIQUE. — *Sur la convergence des séries de la Balistique extérieure.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Hadamard.

Dans nos leçons à la Sorbonne (¹) nous avons montré que si l'on choisit la bouche du canon pour l'origine des coordonnées et que si l'on dirige l'axe des z suivant la vitesse initiale et l'axe des y suivant la verticale descendante, les équations du mouvement s'écrivent

$$\frac{dy'}{dt} = g - y' f(v), \qquad \frac{dy}{dt} = y', \qquad v = \sqrt{(y' + z')^2 - 4y'z' \sin^2 \frac{\varphi}{2}},$$
$$\frac{dz'}{dt} = -z' f(v), \qquad \frac{dz}{dt} = z',$$

avec les conditions initiales $t = 0$, $y = 0$, $z = 0$, $y' = 0$, $z' = v_0$. Ici l'on a $\varphi = \frac{\pi}{2} + \alpha$, où α est l'angle de projection, et $f(v) = \frac{cF(v)}{v}$, où $cF(v)$ est la force de résistance par unité de masse. On suppose que $F(v)$ est une fonction holomorphe de la vitesse v le long de l'axe positif des v et que nulle pour $v = 0$ cette fonction croît avec v, quand v prend des valeurs réelles et positives. Dans ces conditions le théorème de Poincaré, sur les intégrales considérées comme des fonctions des paramètres, montre que y, z, y', z' sont des fonctions holomorphes de $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ dans l'intervalle $(-1 + \varepsilon, +1 - \varepsilon)$ de $\sin \frac{\varphi}{2}$ et que par conséquent on a

$$y = y_0(t) + y_1(t) \sin^2 \frac{\varphi}{2} + y_2(t) \sin^4 \frac{\varphi}{2} + \ldots,$$

et des développements pareils pour z, y', z'. Les coefficients $y_n(t)$ sont

(¹) *Les méthodes d'intégration de Poincaré et le problème général de la Balistique extérieure* (*Mémorial de l'Artillerie française*, 5, f. XVII, 1926, p. 66. Voir aussi *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 337-340).

des fonctions de t qui ne dépendent pas de φ et qu'on obtient par des quadratures. A tout intervalle positif (o, T) du temps correspond un R_T de façon que les séries ci-dessus convergent uniformément dès que $\left|\sin\frac{\varphi}{2}\right| \leq R_T$.

Pour obtenir des développements convergents pour toutes les valeurs réelles de $\sin\frac{\varphi}{2}$ de l'intervalle $(-1+\varepsilon, +1-\varepsilon)$ et de t de l'intervalle (o, T) nous remarquerons que les points singuliers des séries y, y', z, z' sont en dehors d'une ellipse dans le plan des $\sin\frac{\varphi}{2}$, dont le centre est à l'origine, dont le demi-grand axe est $1-\varepsilon$ et le demi-petit axe est convenablement choisi. Soit alors, conformément à la méthode connue de Poincaré-Sundman, $\sin\frac{\varphi}{2} = \psi(\lambda)$ la fonction qui donne la transformation conforme de cette ellipse sur un cercle de rayon *un* de façon qu'on ait $0 = \psi(0)$ et que l'axe réel du plan des $\sin\frac{\varphi}{2}$ corresponde à l'axe réel du plan des λ. Les y, z, y', z' qui sont des fonctions holomorphes de $\sin\frac{\varphi}{2}$ dans l'ellipse, deviennent des fonctions holomorphes de λ dans le cercle de rayon *un* et l'on obtient ainsi les développements

$$y = \eta_0(t) + \eta_1(t)\lambda^2 + \eta_2(t)\lambda^4 + \ldots$$

valables pour toutes les valeurs de t de l'intervalle (o, T) et pour tous les angles de projection réels et plus petits que $\frac{\pi}{2}$. Ici on a de plus

$$\eta_0(t) = y_0(t), \qquad \eta_1(t) = y_1(t)\,\psi'(0)^2$$

et ainsi de suite.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Changements récemment observés sur la planète Jupiter avec la lunette de* $0^m,83$ *de l'Observatoire de Meudon.* Note de M. E.-M. **Antoniadi**, transmise par M. H. Deslandres.

Jupiter présente en ce moment un aspect bien différent de celui des dernières années, à cause de l'amincissement exceptionnel de la grande bande tropicale sud et de la disparition presque totale de la composante australe de cette bande.

La tache rougeâtre, d'une teinte rose pâle, adhère toujours à la bande supérieure (*fig.* 1), comme à l'époque de J.-D. Cassini (1665-1692); mais

elle est actuellement très éloignée de la bande tropicale sud. Elle se présente floconneuse, très allongée dans le sens du parallèle, a une forme hexagonale irrégulière, remontante vers son extrémité précédente, et offre une plus grande intensité au Nord. Une tache foncée marque son extrémité

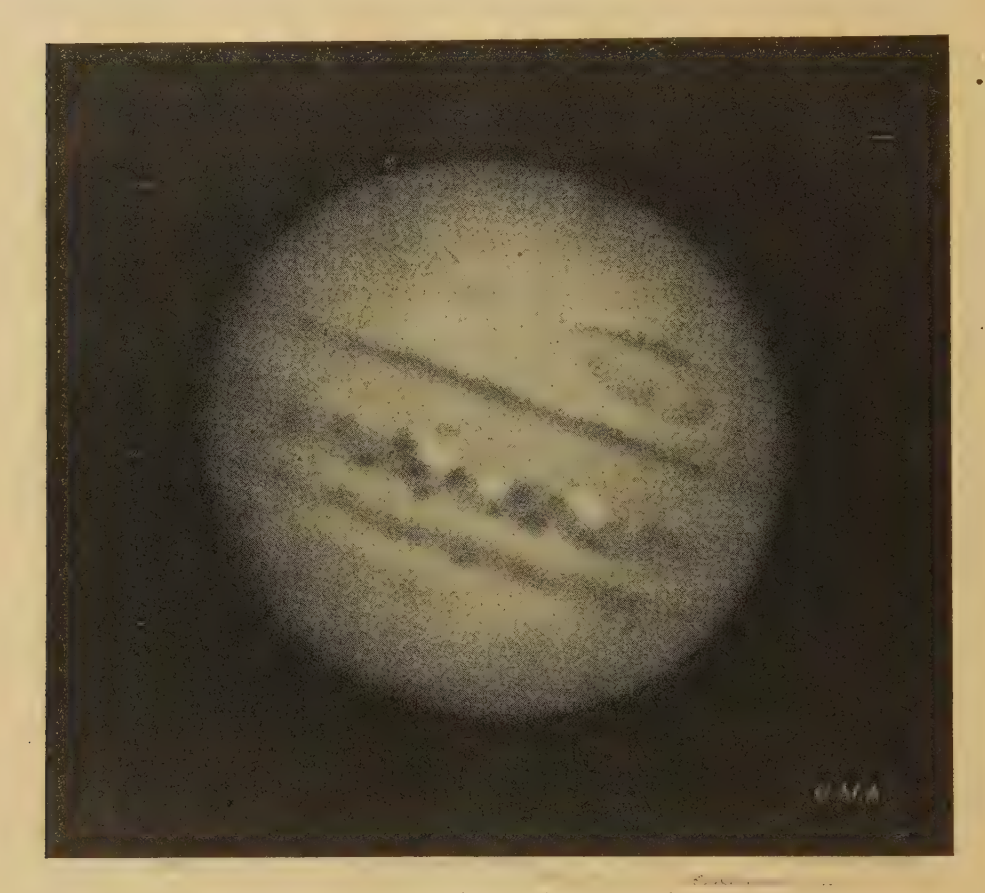


Fig. 1. — Jupiter, le 12 juillet 1926, à $23^h 25^m$.

suivante, tandis qu'une grisaille remonte du milieu de son contour inférieur.

La bande tempérée sud paraît calme dans la partie qui précède la tache rougeâtre, active et tachetée ailleurs (*fig*. 2).

L'étroitesse et l'intensité de la bande tropicale sud me frappèrent le 22 juillet.

D'autre part, la large bande tropicale nord a un aspect très irrégulier et noueux, et l'on y remarque une multitude de taches sombres déchiquetées, frappantes au premier coup d'œil jeté dans le grand instrument.

Enfin, la bande tempérée nord paraît large, foncée et irrégulière de forme et de ton.

Les bandes tropicales sont d'un rose lilas intense, les tempérées tirant sur le mauve.

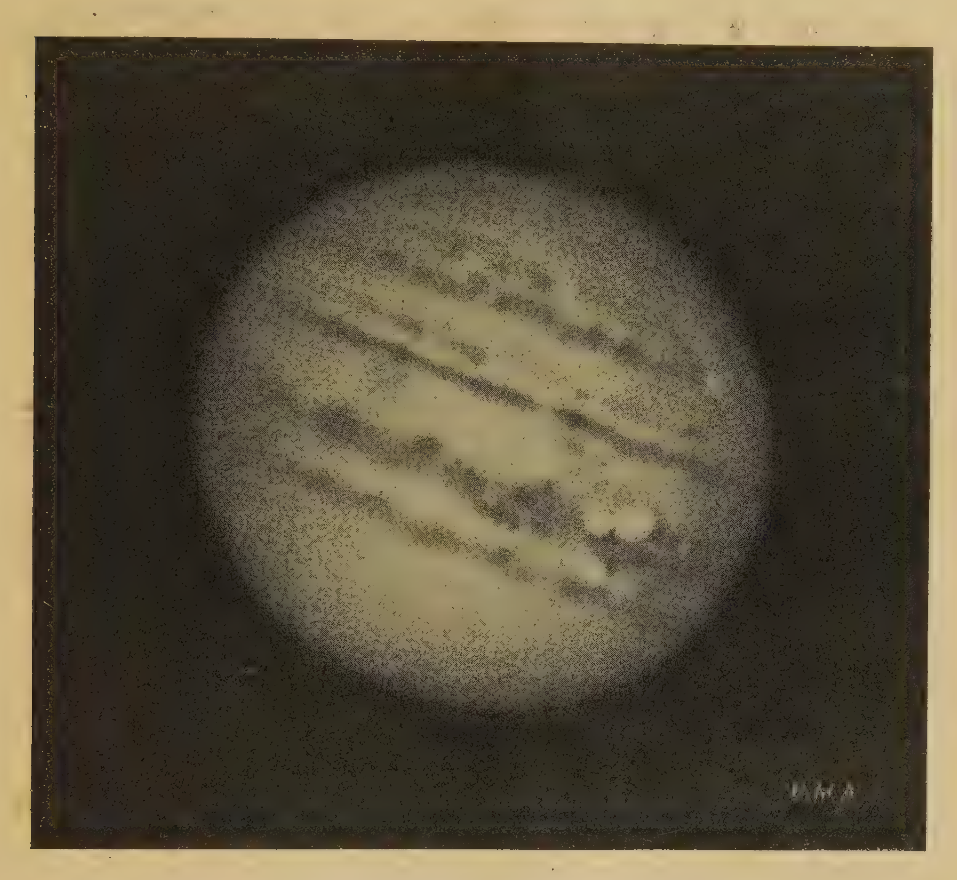


Fig. 2. — Jupiter, le 13 juillet 1926, à 23h35m.

M. Baldet et Mlle Roumens, observant souvent avec moi, ont vu la plupart de ces détails.

L'activité, autrefois si marquée dans l'hémisphère austral, se porte actuellement dans l'hémisphère boréal de la planète.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un type général de problèmes, permettant la séparation des variables dans la mécanique ondulatoire de Schrödinger.* Note de M. **Léon Brillouin**, présentée par M. Hadamard.

1. J'ai rappelé, dans une Note récente [1], la position du problème fondamental de Schrödinger; j'indiquais le cas le plus simple qui se résolve par séparation des variables; mais, en examinant les divers problèmes traités par Schrödinger et Eues, j'ai constaté qu'ils se rattachaient tous à un type plus général, que je veux indiquer ici.

Je suppose que les coefficients d'inertie m^{kl} sont nuls, lorsque $k \neq l$. Quant aux coefficients m^{kk}, ils ont la forme suivante :

$$m^{11} = \mu_1(q^1), \qquad m^{22} = \mu_1(q^1)\,\mu_2(q^2), \qquad \ldots$$

$$m^{kk} = \mu_1(q^1)\mu_2(q^2)\ldots\mu_k(q^k) \tag{1}$$

jusqu'à

$$m^{nn} = \mu_1(q^1)\mu_2(q^2)\ldots\mu_n(q^n).$$

Le déterminant m prend alors la valeur

$$m = m^{11}m^{22}\ldots m^{nn} = (\mu_1)^n(\mu_2)^{n-1}\ldots(\mu_k)^{n-k+1}\ldots(\mu_{n-1})^2\mu_n. \tag{2}$$

Pour l'énergie potentielle, j'admets la forme

$$\mathrm{V} = \sum_k \mu_1\mu_2\ldots\mu_{k-1}u_k(q^k), \tag{3}$$

les fonctions μ étant les mêmes que dans les coefficients d'inertie [2].

Je vais montrer que l'on peut alors trouver la solution générale

$$\psi = \psi_1(q^1)\psi_2(q^2)\ldots\psi_k(q^k)\ldots\psi_n(q^n), \tag{4}$$

où les variables sont séparées.

2. Je récris d'abord l'équation fondamentale, en tenant compte de la décomposition (4); elle prend l'aspect

$$\sum_k m^{\frac{1}{2}}(\psi_k)^{-1}\frac{\partial}{\partial q^k}\left\{m^{-\frac{1}{2}}m^{kk}\frac{\partial\psi_k}{\partial q^k}\right\} - \frac{8\pi^2}{h^2}\mathrm{V} + \frac{8\pi^2}{h^2}\mathrm{E} = 0. \tag{5}$$

---

[1] L. Brillouin, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 24, équation (3). — E. Schrödinger, *Ann. der Phys.*, 79, 1926, p. 361, 489 et 734. — E. Fues, *Ann. der Phys.*, 80, 1926, p. 367.

[2] En mécanique classique, ce problème rentrerait dans le type de Stäckel.

Il s'agit de trouver les valeurs propres de E, c'est-à-dire celles pour lesquelles il existe une solution ψ continue, finie, uniforme dans toute l'extension en phase.

Si je tiens compte des hypothèses (1), (2) et (3), l'équation (5) peut être transcrite ainsi :

$$(6)\quad \sum_k \mu_1\mu_2\ldots\mu_{k-1}\left[(\psi_k)^{-1}(\mu_k)^{\frac{n-k+1}{2}}\frac{\partial}{\partial q^k}\left\{(\mu_k)^{-\frac{n-k-1}{2}}\frac{\partial\psi_k}{\partial q^k}\right\}-\frac{8\pi^2}{h^2}u_k\right]+\frac{8\pi^2}{h^2}\mathrm{E}=0.$$

Nous pourrons alors résoudre des équations séparées en cascade, les unes après les autres; nous commencerons par chercher les valeurs propres α_n de la $n^{\text{ième}}$ équation

$$(7)\qquad (\psi_n)^{-1}\mu_n^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q^n}\left\{\mu_n^{\frac{1}{2}}\frac{\partial\psi_n}{\partial q^n}\right\}-\frac{8\pi^2}{h^2}u_n+\frac{8\pi^2}{h^2}\alpha_n=0.$$

Nous obtiendrons une suite discontinue de valeurs propres $\alpha_n(l_n)$ dépendant d'un nombre entier l_n; choisissons une de ces valeurs, et nous sommes amenés à résoudre l'équation de rang $(n-1)$

$$(8)\quad (\psi_{n-1})^{-1}(\mu_{n-1})^{\frac{2}{2}}\frac{\partial}{\partial q^{n-1}}\left\{(\mu_{n-1})^0\frac{\partial\psi_{n-1}}{\partial q^{n-1}}\right\}-\frac{8\pi^2}{h^2}(u_{n-1}+\alpha_n\mu_{n-1})+\frac{8\pi^2}{h^2}\alpha_{n-1}=0,$$

ce qui nous donne une nouvelle série de valeurs propres $\alpha_{n-1}(l_n, l_{n-1})$ dépendant d'un nouveau nombre entier l_{n-1}, en plus de l_n.

De proche en proche, nous arrivons au rang k, avec l'équation

$$(9)\quad (\psi_k)^{-1}(\mu_k)^{\frac{n-k+1}{2}}\frac{\partial}{\partial q^k}\left\{(\mu_k)^{-\frac{n-k-1}{2}}\frac{\partial\psi_k}{\partial q^k}\right\}-\frac{8\pi^2}{h^2}(u_k+\alpha_{k+1}\mu_k)+\frac{8\pi^2}{h^2}\alpha_k=0.$$

Chacune de ces équations ne porte que sur une seule variable [1].

La dernière équation ($k=1$) nous permet de déterminer une suite de valeurs propres $\alpha_1(l_n, l_{n-1}, \ldots, l_2, l_1)$ qui dépend de n nombres entiers, dont les $n-1$ premiers ont été introduits au cours des résolutions précédentes; nous obtenons la suite des valeurs propres E en posant

$$\mathrm{E}=\alpha_1(l_n, l_{n-1}, \ldots, l_2, l_1).$$

Ces valeurs propres donneront les niveaux d'énergie quantifiés pour le système étudié. On pourra, pour chacune des équations (7), (8), (9), employer la méthode de résolution par approximations successives, que j'ai donnée dans ma Note précédente.

---

(1) Il faut évidemment que les conditions aux limites se présentent aussi sous une forme séparée pour chacune des variables.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Remarques sur la nouvelle Mécanique ondulatoire.* Note (¹) de M. **Louis de Broglie**, transmise par M. M. de Broglie.

I. Les récents travaux de M. Schrödinger (²) ont confirmé nos idées sur la nature ondulatoire de la mécanique. Pour obtenir l'équation de propagation de l'onde associée au mouvement d'un point matériel dans un champ courant, considérons l'équation de l'énergie

$$H(q_k, p_k) - E = 0$$

où les q_k sont des coordonnées cartésiennes *rectangulaires* et les p_k les moments conjugués; à cette équation, faisons correspondre l'opérateur obtenu en substituant à chaque p_k le symbole $K\frac{\partial}{\partial q_k}$ avec $K = \frac{h}{2\pi\sqrt{-1}}$. L'équation de propagation est

$$H\left(q_k, K\frac{\partial}{\partial q_k}\right)u - Eu = \frac{K^2}{2m}\Delta u - [E - F(q_k)]\,u = 0,$$

u étant la fonction qui représente l'onde associée et E la somme constante de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle $F(q_k)$.

Léon Brillouin (³) a remarqué qu'en posant $u = e^{\frac{S}{K}}$ et en négligeant en première approximation les termes où figure h, on trouvait l'équation de Jacobi

$$\frac{1}{2m}\sum_{xyz}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + F = E.$$

La méthode de Jacobi fournit toutes les trajectoires possibles et celle qui est effectivement parcourue dans un mouvement donné est déterminée par les conditions initiales. Mais, si l'on est obligé de tenir compte des termes en h (cas de la mécanique intra-atomique), quel sens doit-on conserver au mot trajectoire?

II. Introduisons la Relativité (⁴). Désignons par W l'énergie *totale* qui comprend l'énergie interne m_0c^2 du mobile. Nous devons écrire pour le

---

(¹) Séance du 19 juillet 1926.
(²) *Ann. de Phys.*, **79**, 1926, p. 351, 489 et 734.
(³) *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 270.
(⁴) Cf. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, A, **111**, 1926, p. 405.

point matériel libre

$$\frac{W^2}{c^2}-p_x^2-p_y^2-p_z^2=m_0^2c^2,$$

et le temps joue maintenant le rôle d'une variable analogue à celle d'espace mais dont le moment conjugué serait — W. En remplaçant chaque p_k par $K\frac{\partial}{\partial q_k}$ et de plus — W par $K\frac{\partial}{\partial t}$, on trouve pour équation de propagation

$$K^2\left[\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}-\Delta u\right]=m_0^2c^2u.$$

La fonction u étant périodique de fréquence ν, tout se passe comme si le milieu possédait pour l'onde associée l'indice de réfraction $n=\sqrt{1-\frac{m_0^2c^4}{h^2\nu^2}}$ résultat déjà connu (¹).

Pour traiter le cas d'un électron de charge e soumis à un champ électromagnétique, nous introduirons le vecteur quadridimensionnel énergie-quantité de mouvement $\vec{p}$ et le vecteur « potentiel d'univers » $\vec{\varphi}$ qui résument le potentiel scalaire ψ et le potentiel vecteur $\vec{a}$. On peut alors écrire la relation invariante

$$\sum_i(p_i-e\varphi_i)(p^i-e\varphi^i)=(p_4-e\varphi_4)^2-\sum_{1,2,3}(p_1-e\varphi_1)=m_0^2c^2.$$

Remplaçons chaque p_k par $K\frac{\partial}{\partial q_k}$ en tenant compte de la relation de Lorentz entre les potentiels; il vient

$$\text{(A)}\quad K^2\left[\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}-\Delta u\right]-2\frac{e\psi}{c^2}K\frac{\partial u}{\partial t}+K\frac{e}{c}\sum_{x,y,z}a_x\frac{\partial u}{\partial x}+\left[\frac{e^2}{c^2}(\psi^2-a^2)-m_0^2c^2\right]u=0.$$

Posons $u=e^{\frac{S}{K}}$ et négligeons les termes en h. Il reste la forme relativiste de l'équation de Jacobi

$$\text{(B)}\qquad \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial S}{\partial t}-e\Psi\right)^2-\sum_{x,y,z}\left(\frac{\partial S}{\partial t}-\frac{e}{c}a_x\right)^2=m_0^2c^2.$$

Si les champs sont constants, on peut poser $\frac{\partial S}{\partial t}=h\nu$ où ν est une constante.

(¹) Cf. L. de Broglie, *Journal de Physique*, 6ᵉ série, 7, janvier 1926, p. 1.

On trouve alors pour l'indice dans la direction faisant l'angle θ avec le vecteur $\vec{a}$:

$$n_\theta = \frac{c}{h\nu}\sqrt{\sum_{x,y,z}\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2} = \frac{c}{h\nu}\left[e\,a\cos\theta \pm \sqrt{\left(\frac{h\nu - e\psi}{c}\right)^2 - m_0^2c^2 - e^2a^2\sin^2\theta}\right].$$

La présence du potentiel vecteur rend la propagation anisotrope (¹).

Quand les potentiels sont des fonctions données du temps, l'équation (B) correspond à la mécanique d'Einstein ; pour pousser plus loin l'approximation, on devra étudier les solutions de (A) et ici encore on devra se demander quel sens attribuer à la notion de trajectoire. La question se pose sous forme aiguë dans le cas de l'interaction de plusieurs charges, car alors les potentiels agissant sur l'une d'elles ne sont plus des fonctions données du temps, mais sont jusqu'à présent considérés comme déterminés par les positions successives des autres charges.

FLUORESCENCE. — *Luminescence de l'eau et des substances organiques soumises au rayonnement* γ. Note de M. **Lucien Mallet**, présentée par M. A. Cotton.

Si l'on vient à exposer de l'eau à une source de radium (30^{mg} de radium), fortement filtrée par 2^{mm} de platine, filtration qui ne laisse passer que 13 pour 100 de rayons γ mous et 81 pour 100 de rayons γ durs, on constate, après une adaptation dans l'obscurité d'environ 15 minutes, que cette eau (mise dans un récipient en bois pour éviter la luminescence des parois) présente une luminescence blanche; cette luminescence a son maximum au voisinage du foyer radioactif.

Lorsque la couche d'eau recouvrant le tube est seulement de quelques millimètres, le phénomène est peu intense; il augmente d'intensité avec l'épaisseur d'eau jusqu'à 8 ou 10^{cm}; ceci est en rapport avec l'addition des effets de luminescence dans les couches d'eau successives qui absorbent assez fortement le rayonnement γ et relativement peu la lumière.

Lorsque les sources de radium sont placées à l'extérieur du récipient, le phénomène, bien qu'atténué par la distance, est encore extrêmement net. Un jet d'eau courante s'illumine également lorsqu'on l'expose au rayonnement γ.

Nous avons établi le contrôle photographique de ces divers phénomènes.

(¹) L. de Broglie, *Thèse*, p. 39.

Pour une distance de 15^{cm} du foyer radioactif et une épaisseur d'eau de 10^{cm}, l'impression photographique (pose de 17 heures) est très intense, alors que l'impression radiographique γ de la région protégée par une feuille de papier noir est extrêmement faible. Le noircissement de luminescence est au moins cinq à six fois plus intense que le noircissement dû au rayonnement γ.

En nous mettant en grande partie à l'abri de l'influence directe du rayonnement γ par de très épais écrans de plomb (12^{cm}), nous avons obtenu des images fortement impressionnées par la lumière de luminescence.

N'ayant pu encore poursuivre les recherches spectrographiques, nous avons, par l'emploi de divers écrans, cherché à nous rendre compte de la composition du rayonnement.

Les images photographiques ont montré nettement une absorption plus intense par le verre (1^{mm}) que par le quartz (5^{mm}) et le sel gemme (5^{mm}) cristallisés. On sait que le verre ordinaire ne laisse passer que jusqu'à 3000 Å seulement; par conséquent, le rayonnement luminescent comporte des radiations au delà de 3000 Å, le quartz et le sel gemme laissant passer des radiations au-dessous de 1800 Å pour des épaisseurs de plusieurs millimètres.

La luminescence de l'eau émet donc, en toute vraisemblance, un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde inférieure à 3000 Å.

La glace transparente exposée au rayonnement γ est luminescente, mais avec une intensité plus faible que l'eau à 20°.

Nous avons étudié un certain nombre de liquides transparents : l'alcool, l'éther ordinaire, le chloroforme, le sulfure de carbone. Tous ont présenté une luminescence de l'ordre de celle de l'eau. Les huiles, les graisses et la cire blanche sont également luminescentes. L'albumine et le sérum sanguin sont aussi nettement fluorescents. Les effets photographiques produits par la luminescence des graisses et de l'albumine sont moins intenses que ceux de l'eau et la comparaison de l'absorption du verre et du quartz ne montre pas de différence appréciable de noircissement, ceci tenant à la grande absorption de l'ultraviolet par les graisses ou l'albumine.

Ces premières constatations posent, au point de vue physico-chimique et biologique, des questions intéressantes. Elles tendent à montrer la généralité des phénomènes de luminescence et expliquent, dans une certaine mesure, l'identité d'action des radiations X, γ et ultraviolettes. Elles nous font entrevoir, dans les effets biologiques, l'action d'un rayonnement ultraviolet produit sous l'influence des radiations pénétrantes X et γ.

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Une action probable de la matière sur les quanta de radiation.* Note de M. F. **Wolfers**, présentée par M. A. Cotton.

Les recherches que j'ai poursuivies depuis trois ans sur de nouveaux phénomènes présentés par la lumière et par les rayons X m'ont conduit à formuler l'hypothèse suivante, que l'on rapprochera de l'*induction moléculaire* admise par M. J. Perrin : Appelant *photons* les projectiles qui sont supposés transporter l'énergie rayonnante tout en possédant un caractère de périodicité de fréquence ν (atomes de lumière), je suppose que les photons peuvent être repoussés par les atomes matériels lorsqu'ils passent par leur voisinage immédiat, tout au moins dans le cas des atomes orientés qui forment la surface de séparation de deux milieux. On peut imaginer que cette répulsion se fait grâce à une sorte de résonance entre les photons et des résonateurs qui sont juste assez éloignés de la trajectoire pour qu'il n'y ait pas absorption.

Dans le cas des rayons X [1], mes expériences ont montré que l'ombre d'un objet opaque, projetée sur une plaque sensible, est *systématiquement trop large;* le bord réel de l'ombre géométrique est séparé du bord apparent par une frange claire (minimum d'intensité). Le détail de ces expériences sera publié ultérieurement. Cet effet cesse d'être observable pour les rayons très pénétrants, peut-être seulement pour des raisons techniques.

Pour la lumière (de 8000 à 3100 U. Å. environ) j'ai observé des faits analogues [2] : Ma théorie des franges supplémentaires [3] permet de prévoir approximativement, au moyen de constructions graphiques, l'intensité relative des franges. On trouve ainsi que le premier minimum doit être très peu marqué et se présenter plutôt comme un palier de la courbe de noircissement photographique. L'expérience donne au contraire un minimum très accentué, et l'on a ici encore l'apparence d'une ombre élargie.

Dans tous ces phénomènes il y a donc à distinguer deux effets très différents qui coexistent : d'une part, les franges supplémentaires pour la lumière, et la frange noire unique pour les rayons X, paraissent dues à des

---

(1) *Comptes rendus*, **176**, 1923, p. 1385, et **177**, 1923, p. 32.
(2) *Comptes rendus*, **178**, 1924, p. 1704; **179**, 1924, p. 262, et **182**, 1926, p. 1531.
(3) *Journ. Phys.*, 6, 1925, p. 354.

ondes *diffusées* à la surface de l'écran. J'ai montré (*loc. cit.*) que cette diffusion exigeait l'intervention de certains éléments de discontinuité. D'autre part il y a un *déficit d'énergie* le long du bord de l'ombre géométrique.

Pour expliquer ce déficit plusieurs hypothèses se présentent à première vue, sans qu'on puisse s'y arrêter. Il ne peut s'agir d'une réfraction ni d'une absorption par des gaz absorbés, car ces effets devraient se faire sentir jusqu'à $0^{mm},1$ au moins de la surface, et d'ailleurs les mêmes phénomènes s'observent dans le vide. On pourrait songer à une déviation analogue à celle que prévoit la relativité. Un calcul a été fait dans ce sens par Satyendra Ray; en confondant l'attraction entre noyaux atomiques et électrons avec des forces de gravitation on trouverait en effet des déviations suffisantes. Mais d'une part cette confusion paraît inadmissible, et d'autre part il en résulterait une attraction des rayons lumineux qui ne rendrait pas compte des phénomènes. L'ombre en serait rétrécie et non pas agrandie. C'est pourquoi j'ai formé l'hypothèse énoncée au début de cette Note.

La déviation des trajectoires des photons serait de l'ordre de quelques minutes d'arc. Elle serait peu ou pas du tout variable avec la longueur d'onde, et (au moins pour la lumière) ne dépendrait guère de la nature de l'écran (1).

PHOTOCHIMIE. — *Sur la répartition dans l'espace des directions d'émission des photoélectrons.* Note de MM. **Pierre Auger** et **Francis Perrin**, présentée par M. Jean Perrin.

I. Nous avons proposé (2) une loi de répartition des directions d'émission des photoélectrons valable pour des rayons X incidents de fréquence peu élevée, et qui est alors effectivement bien vérifiée par l'expérience (3). On peut montrer que la loi en question est imposée

---

(1) La théorie proposée ci-dessus projette quelque lumière sur une hypothèse émise par I. Langmuir (*Phys. Rev.*, 26, 1925, p, 585) à la suite d'un travail sur la diffusion des électrons par les gaz ionisés : le nombre des chocs subis par certains électrons serait très supérieur à ce qu'admettrait la théorie cinétique, ce qui a conduit l'auteur à admettre l'existence de *chocs entre électrons et quanta de lumière.*

(2) P. Auger et F. Perrin, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1742.

(3) P. Auger, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1939.

par les conditions suivantes, déduites de l'optique classique, mais qui restent sans doute valables en théorie des quanta.

a. Pour une onde incidente polarisée, la probabilité de départ d'un photo-électron dans un cône élémentaire $d\Omega$ ne dépend, si la fréquence est peu élevée, que de l'angle θ que fait ce cône avec le vecteur électrique de l'onde. Cette probabilité que l'on peut désigner par $P(\theta)\,d\Omega$ détermine alors la distribution dans l'espace des directions initiales des photoélectrons.

b. En superposant les distributions des directions d'émission correspondant à deux ondes de même direction, fréquence et intensité, polarisées dans des plans perpendiculaires, on doit obtenir une distribution de révolution autour de la direction de propagation des ondes. La probabilité totale d'émission dans un cône élémentaire ne peut dépendre alors que de l'angle ω qu'il fait avec l'axe de propagation du rayonnement et non de son azimut λ autour de cet axe, car la superposition de deux ondes de même direction, polarisées à angle droit et de phases indépendantes, est équivalente à de la lumière naturelle. On peut exprimer cette condition par la relation fonctionnelle

$$P(\theta_1) + P(\theta_2) = f(\omega), \tag{1}$$

où θ_1 et θ_2 désignent les angles faits par la direction (ω, λ) considérée avec les vecteurs électriques respectifs des deux ondes superposées. En utilisant les relations $\cos\theta_1 = \sin\omega\cos\lambda$, $\cos\theta_2 = \sin\omega\sin\lambda$, on montre facilement que l'équation (1) impose que $P(\theta)$ soit fonction linéaire de $\cos^2\theta$:

$$P(\theta) = A\cos^2\theta + B. \tag{2}$$

Si l'on admet qu'une onde polarisée ne produit pas d'émission photo-électrique perpendiculairement à son vecteur électrique, on aura $B = 0$, et

$$P(\theta)\,d\Omega = A\cos^2\theta\,d\Omega = A\sin^3\omega\sin^2\lambda\,d\omega\,d\lambda. \tag{3}$$

Cette loi donne sans doute la répartition dans l'espace des impulsions qui arrachent les électrons; les causes de dispersion (vitesses des électrons sur leurs orbites, etc., ajoutent le terme isotropique, B, peu important dans le cas des atomes légers excités très au-dessus de leurs niveaux.

II. Lorsque l'effet photo-électrique est produit par un rayonnement de fréquence élevée, la condition (b) doit subsister, mais non la condition (a), car la quantité de mouvement du quantum incident introduit une dissymétrie qui devient alors importante. En écrivant la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement on obtient

$$\frac{\sin(\omega' - \omega)}{\sin\omega'} = \frac{a}{\sqrt{(a + a_0)^2 + 2(a + a_0)}}, \qquad \lambda' = \lambda, \tag{4}$$

les angles ω', λ' et ω, λ caractérisant respectivement la direction de recul du reste de l'atome et celle de projection de l'électron au moment où il quitte son orbite. On a posé

$$a = \frac{h\nu}{mc^2}, \quad a_0 = \frac{\varepsilon_0}{mc^2},$$

ε_0 étant l'énergie cinétique que possédait l'électron avant l'absorption du quantum (égale à l'énergie nécessaire pour arracher cet électron).

Comme la quantité de mouvement du quantum incident se porte sur l'électron et non sur le reste de l'atome, on peut admettre que même pour les fréquences élevées les directions de recul seront distribuées suivant la loi (2). La formule (4) permet alors d'obtenir la répartition des directions de projection des électrons au moment où ils quittent leurs orbites.

En particulier le demi-angle au sommet ω_1 du cône qui partage en deux cette répartition correspond à $\omega' = \frac{\pi}{2}$, et est par suite donné par la relation

$$\cos\omega_1 = \frac{a}{\sqrt{(a+a_0)^2 + 2(a+a_0)}}. \tag{5}$$

Cette formule doit rester valable pour la répartition observable des directions d'émission des photoélectrons sortis des atomes ([1]). Elle se réduit à la formule donnée précédemment ([2]) pour la direction la plus probable d'émission, lorsque a_0 est négligeable devant a, et donne un déplacement vers l'avant environ $\sqrt{2}$ fois plus faible lorsque le quantum incident excède peu l'énergie d'arrachement de l'électron. L'étude expérimentale des répartitions, faite par la méthode de Wilson ([3]), vérifie bien la formule (5) :

Origine des électrons.	a.	a_0.	ω_1 (cal.).	ω_1 (mes.).
K Oxygène	0,039	0,00	82°	83°
L Xénon	0,17	0,01	74°	73°
K Xénon	0,084	0,068	81°,5	82°

Pour un rayonnement incident de très haute fréquence les causes de dispersion doivent être négligeables, les directions de recul suivent donc la loi (3) et la répartition des directions d'émission des électrons,

([1]) Les déviations subies pendant la sortie des atomes produisent une dispersion symétrique qui ne peut avoir qu'une faible influence sur la valeur de ω_1.

([2]) Pierre Auger, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 929.

([3]) Pierre Auger, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1939.

obtenue en faisant le changement de variables défini par la relation (4), est

$$P\,d\Omega = \frac{3}{4}\,\frac{(1-\cos\omega_1\cos\omega)\sin^3\omega}{(1-2\cos\omega_1\cos\omega+\cos^2\omega_1)^{\frac{5}{2}}}\,d\omega\,d\lambda,$$

$\cos\omega_1$ étant donné par la relation (5).

PHOTOGRAPHIE. — *Sur la projection et la reproduction des épreuves réticulées.* Note de M. **Rodolphe Berthon**, présentée par M. A. Cotton.

On sait combien paraissent ternes les reproductions des plus brillantes photographies en couleurs obtenues sur supports à éléments microscopiques colorés. Les couleurs sont comme dégradées et les demi-teintes disparaissent.

Ce fait, absolument général, est aussi vrai pour les plaques à pigments trichromes distribués au hasard (plaques autochromes Lumière, plaques Agfa, etc.) que pour les plaques à réseau symétrique (Paget, Dufay, etc.), et même que pour les films à éléments microscopiques réfringents donnant naissance à un réseau virtuellement coloré. Il doit être attribué au phénomène connu en similigravure sous le nom de moires et résultant de la superposition optique de deux réseaux ne coïncidant pas rigoureusement point par point; de cette non-coïncidence point par point entre le réseau sélecteur de la photographie originale et le réseau sélecteur de la plaque de reproduction, résulte nécessairement l'élimination des couleurs qui ne tombent pas en coïncidence.

J'ai été conduit à essayer l'effacement réel du réseau de la photographie originale en projection, convaincu que la reproduction d'une photographie ainsi projetée s'effectuerait avec la même facilité que la photographie directe d'une épreuve en teintes plates ou qu'une aquarelle, par exemple, fait que l'expérience a pleinement justifié.

L'effacement du réseau d'une épreuve ne peut se faire en projection que si ce réseau est symétrique; il ne peut se faire facilement que si le réseau est constitué par de fines lignes colorées parallèles et juxtaposées. Nous prendrons ce cas comme particulièrement simple pour notre démonstration.

Soit un réseau linéaire trichrome projeté par un objectif bien corrigé. La surface entière de l'écran de projection apparaîtra à tout observateur suffisamment rapproché comme couverte de fines lignes colorées se succédant

dans un ordre invariable. Si l'on divise la pupille effective de l'objectif en trois zones, on sait que chacune de ces zones donnera un faisceau couvrant entièrement l'écran de projection, mais avec une intensité lumineuse trois fois moindre. Laissons l'une de ces trois zones projeter directement son pinceau lumineux et le réseau qu'il porte sur l'écran; disposons sur la deuxième zone un prisme à angle très faible (deux à trois minutes) exactement suffisant pour décaler le deuxième faisceau de la largeur d'une seule raie colorée; nous aurons à ce moment sur l'écran deux réseaux lignés mais dont les raies rouges de l'un tomberont sur les raies vertes de l'autre, les raies vertes du premier sur les violettes du second, et les raies violettes sur les rouges du deuxième faisceau. Disposons enfin un second prisme sur la troisième zone de l'objectif de manière à décaler en sens inverse et toujours de la largeur d'une raie le réseau projeté par cette zone, relativement à celui que projette la première zone considérée; nous aurons à ce moment un écran uniformément blanc, car à toute raie rouge se superposera à la fois une raie verte grâce au jeu du premier prisme, et une raie violette grâce au jeu du second prisme, et ainsi de suite pour chacune des teintes primaires. Nous aurons donc remplacé un écran « paraissant » blanc par suite de la juxtaposition de fines raies trichromes, par un écran réellement blanc par suite de la superposition des trois radiations monochromes primaires.

Supposons maintenant que le réseau que nous projetons porte une image photographique. Si nous la projetons avec notre objectif démuni de ses prismes, nous voyons immédiatement qu'un objet rouge sera représenté par une plage hachurée de traits rouges fins et de traits noirs de largeur double. Notre objectif a-t-il au contraire ses prismes, le double décalage du réseau fera que l'intervalle noir sera remplacé par deux lignes rouges. La plage entière sera rouge uniformément et sans réticulation. Nous aurons donc remplacé une projection réticulée par une projection en teintes plates, car ce qui est vrai pour les radiations rouges l'est évidemment pour les teintes vertes ou violettes et, *a fortiori*, pour les teintes complexes.

Les prismes ne sont pas le seul moyen d'effacer les réseaux symétriques en projection. On peut les remplacer par des lames à faces parallèles plus ou moins inclinées, par des lentilles cylindriques ou même sphériques convenablement conjuguées, par des lames de torsion, etc. Le principe reste le même.

On conçoit maintenant, du fait que la projection réticulée, donnée par un objectif nu, se trouve transformée par ces dispositifs divers en projection en teintes plates, que si l'on reprend la projection donnée par le premier

objectif, par un second objectif reportant l'image sur une plaque ou un film semblable au premier, la reproduction doive s'effectuer avec la même simplicité que s'il s'agissait d'une prise de vue originale. Ce que vérifie l'expérience.

Le même principe s'applique à la projection et à la reproduction des films réticulés à éléments microscopiques réfringents dont l'auteur a proposé l'emploi en 1908 pour la cinématographie en couleurs. Il conduit dans ce cas à des dispositifs optiques et à des manipulations photographiques particulièrement simples.

On peut, à l'aide de ces films, reproduire les couleurs des originaux sans recourir à aucun filtre sélecteur, et par suite travailler sur pellicule non panchromatique dans un laboratoire largement éclairé à la lumière jaune. On peut même envisager la reproduction de ces films sans aucune manipulation photographique, par développement gazeux de l'image produite sur le film à éléments microscopiques réfringents.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure des gelées. Organogels obtenus avec l'acétal benzoïque de la sorbite.* Note de M. **Pierre Thomas** et Mlle **Marie Sibi**, présentée par M. Roux.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié l'hydrogel obtenu en traitant l'acétal benzoïque de la sorbite par l'eau bouillante dans des conditions convenables. L'acétal brut, tel qu'il résulte de la préparation ordinaire, se dissout en entier dans un grand nombre de solvants organiques (alcools, acétone, chloroforme, etc.) et donne ensuite des gels qui peuvent être soumis à une étude analogue.

Ces organogels sont plus ou moins opalescents; examinés au microscope polarisant, ils paraissent isotropes, comme l'hydrogel correspondant. Cependant, on y aperçoit souvent des particules anisotropes présentant les phénomènes d'extinction qui caractérisent un commencement de cristallisation (formation de sphérolithes). Lorsqu'on les agite, les organogels se brisent et laissent après un temps suffisant des flocons nageant dans le solvant, exactement comme le fait l'hydrogel, à condition cependant que la concentration ne soit pas trop élevée. Avec les gels obtenus au moyen

---

[1] *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 314.

d'alcool éthylique ou d'acétone, ces flocons se déposent d'abord dans la phase liquide, mais après quelque temps on constate qu'ils se sont gonflés pour donner de nouveau un gel surmonté par l'excès de liquide.

Nous avons indiqué déjà qu'il est possible de transformer l'hydrogel d'acétal de sorbite en longs cristaux recourbés et flexibles, en le recouvrant simplement avec divers solvants organiques. Rien d'analogue ne se produit avec les organogels, quelles que soient les conditions de l'expérience.

Nous avons particulièrement étudié l'alcoogel préparé avec l'alcool éthylique, au point de vue de la diffusion des couleurs. A celles précédemment employées, jaune de naphtol, benzopurpurine, fuchsine acide et ponceau de xylidine, nous avons joint l'azobleu, le bleu de nuit et le rouge Congo. Tous ces colorants, employés en solution alcoolique, ont diffusé avec la même vitesse pendant les 10 jours qu'a duré l'expérience. On doit noter que la benzopurpurine, qui ne diffusait pas dans l'hydrogel, pénètre ici avec la même vitesse que les autres couleurs; il en est de même du rouge Congo et du bleu de nuit, peu diffusibles en général dans les gelées aqueuses.

Traité par l'eau bouillante, l'acétal brut se sépare en deux fractions, ainsi que Meunier l'avait déjà signalé : une fraction qui se dissout en donnant l'hydrogel par refroidissement, et une fraction insoluble. L'acétal de la mannite se présente aussi sous deux formes, et il en serait de même pour celui de l'α-glucoheptose, d'après E. Fischer.

Ces deux parties se distinguent nettement par leurs solubilités différentes dans l'alcool et dans l'acétone. A froid, la solubilité dans l'alcool diffère peu, mais à l'ébullition on constate que la fraction soluble dans l'eau est environ deux fois plus soluble dans l'alcool que l'autre. Avec l'acétone, c'est l'inverse qui se produit. Il est donc probable qu'il s'agit de deux isomères de position, comme E. Fischer l'avait admis pour les deux fractions de l'α-glucoheptose.

Ainsi que nous l'avons signalé dans notre précédente Note, la fraction soluble dans l'eau bouillante donne avec les solvants organiques des gels transparents, par refroidissement des solutions faites à chaud. Au contraire, la fraction insoluble dans l'eau, traitée par l'alcool d'un titre de 80 à 90°, se dissout et donne par refroidissement des cristaux, sous forme de longues aiguilles rigides groupées en rosettes. Cette fraction cristallise également dans l'acétone étendue d'un peu d'eau.

On peut, à la vérité, en dissolvant ce produit dans l'alcool pur jusqu'à saturation à la température d'ébullition, obtenir par refroidissement une

sorte de prise en masse, mais cette masse est opaque, peu consistante, et ne constitue pas un gel véritable.

Il y a donc lieu d'attribuer la formation des organogels obtenus avec l'acétal de sorbite brut à la présence de l'isomère de position soluble dans l'eau bouillante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression sur la formation de l'onde explosive.* Note (1) de MM. **P. Dumanois** et **P. Laffitte**, présentée par M. H. le Chatelier.

L'objet des recherches rapportées dans la présente Note a été d'étudier l'établissement de l'onde explosive dans les mélanges gazeux détonants lorsqu'on fait varier la pression initiale.

Le mélange dont nous nous sommes servis est le mélange $H^2 + O$ qui, dès qu'il est comprimé un peu au-dessus de la pression atmosphérique, donne une flamme très photogénique. Nous avons déterminé la longueur parcourue par la flamme depuis l'inflammation du mélange détonant, jusqu'à la naissance de l'onde explosive, dans des tubes en verre de 22^{mm} de diamètre intérieur et de 1^{m} de longueur. L'allumage était provoqué à l'aide d'une étincelle électrique. Nous avons utilisé le dispositif d'enregistrement chrono-photographique déjà employé et décrit par l'un de nous (2). L'étanchéïté du tube de verre était assurée par des joints en caoutchouc ne le comprimant pas, mais serrés dans un tube métallique. Ce tube métallique comportait sur la plus grande partie de sa longueur une fente de 1^{cm} de hauteur permettant la photographie du phénomène lumineux se propageant dans le tube de verre.

Le tableau suivant résume nos expériences :

Pression initiale.	Longueur de combustion.
atm	cm
1	70
2	60
3	52
4	44
5	35
6	30
6,5	27

(1) Séance du 12 juillet 1926.

(2) *Annales de Physique,* 10e série, 4, 1925, p. 605.

On voit que pour les faibles pressions la longueur parcourue par la flamme avant l'établissement de l'onde explosive diminue assez rapidement lorsque la pression augmente; ensuite cette diminution de la longueur de combustion est plus faible.

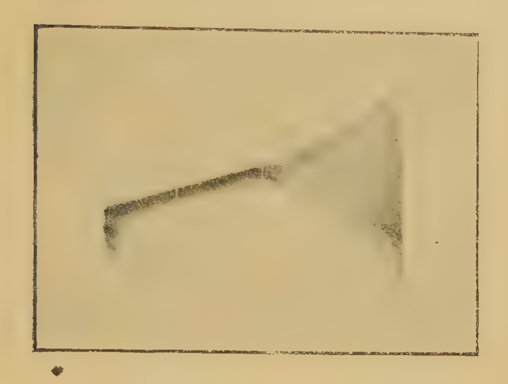


Fig. 1.

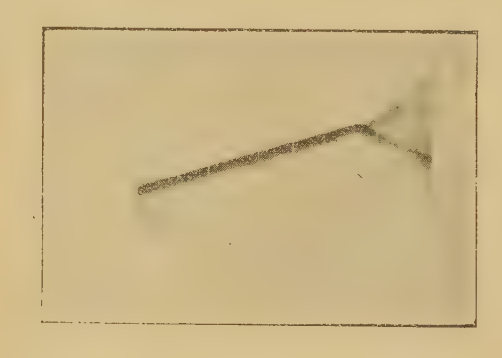


Fig. 2.

La figure 1 est la reproduction du négatif obtenu en photographiant l'explosion du mélange $H^2 + O$ sous 3 atmosphères de pression initiale. L'onde explosive s'est établie dans ce cas après un parcours de 52^{cm}. Les 8 premiers et les 4 derniers centimètres du tube de verre dans lequel se propage le phénomène n'ont pas été photographiés. Les interruptions de l'image ont été obtenues en plaçant tous les 25^{cm} sur le tube des anneaux métalliques permettant ensuite de mesurer les longueurs sur l'image photographique. La figure 2 est la reproduction d'une photographie obtenue dans les mêmes conditions, mais sous une pression initiale de 6 atmosphères; l'onde explosive s'est formée dans ce cas après un parcours de 30^{cm}.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude dilatométrique et thermique des verres composés de silice et de soude*. Note (¹) de M. **Michel-O. Samsoen**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Les verres composés de silice et de soude s'obtiennent facilement par synthèse directe pour les teneurs en SiO^2 supérieures à 49 pour 100. Seuls ceux qui ont une teneur en SiO^2 supérieure à 66 pour 100 avaient fait

(¹) Séance du 12 juillet 1926.

l'objet d'une étude systématique dilatométrique de M. Grenet. Celui-ci avait conclu à une application satisfaisante de la loi d'additivité.

Nous avons repris l'étude complète de ces verres en nous servant du dilatomètre de Chevenard et en la poussant dans chaque cas jusqu'au ramollissement du verre. Nos mélanges ont été fondus et affinés dans des creusets de platine, nos éprouvettes fabriquées par coulage ou par étirage.

SiO^2 pour 100.	Coefficient de dilatation à 15°.	Température de la transformation.	Coefficient de dilatation enregistré après la transformation.	Composé.
49,2.....	12,6 $.10^{-6}$	420°	83 $.10^{-6}$	SiO^2, Na^2O
53.......	15,55 »	390	72 »	//
55.......	18,78 »	345	65 »	//
57.......	18,52 »	355	60 »	//
60.......	15,50 »	420	59 »	//
63.......	13,80 »	445	50 »	//
66,2.....	13,45 »	460	42 »	$2SiO^2Na^2O$
70.......	12,85 »	355	37 »	//
76.......	11,6 »	350	32 »	//
82,5.....	10,2 »	420	20 »	//
85,3.....	9,5 »	445	17 »	$6SiO^2$, Na^2O
92.......	7,7 »	540	11 »	$12SiO^2$, Na^2O

Ces chiffres montrent l'existence d'un maximum dans la valeur du coefficient de dilatation pour une composition SiO^2 56 pour 100, Na^2O 44 pour 100. Nos résultats, sensiblement d'accord avec ceux de M. Grenet, conduiraient pour la dernière partie de la courbe à une branche parabolique, si l'on veut les raccorder d'une façon continue au coefficient de dilatation de la silice vitreuse.

On observe un maximum de la température de transformation correspondant à la composition $2SiO^2$, Na^2O, encadré de deux minima. L'analogie est frappante avec le cas des alliages et des mélanges de sels admettant des eutectiques. On peut conclure que, dans le système SiO^2-Na^2O à l'état vitreux, il n'existe que les composés définis SiO^2, Na^2O et $2SiO^2$, Na^2O. Un premier minimum correspond au mélange de ces deux sels ayant une composition voisine de 56 pour 100 SiO^2, 44 pour 100 Na^2O. Un second minimum correspond à la dissolution de la silice dans $2SiO^2$, Na^2O pour une composition voisine de 73 pour 100 SiO^2, 27 pour 100 Na^2O.

Nous avons remarqué que les verres correspondant à la branche de courbe allant de SiO^2, Na^2O au minimum SiO^2, Na^2O — $2SiO^2$, Na^2O étaient très facilement dévitrifiables, les autres considérablement moins.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mobilité des ions négatifs et courants d'ionisation dans l'argon pur.* Note [1] de MM. **Marcel Laporte** et **Mario A. da Silva**, présentée par M. Jean Perrin.

Franck et Hertz, dans des mesures déjà anciennes [2], ont signalé l'existence d'ions négatifs très mobiles ($K > 200$ cm : s) dans l'argon extrêmement pur.

Les expériences faites par l'un de nous [3] afin de déterminer les courbes de répartition des ions négatifs dans l'argon, ne contenant plus que 3 pour 1000 environ d'oxygène, ont confirmé l'existence d'ions très mobiles et montré en outre qu'il subsistait des ions de faibles mobilités, dont on pouvait espérer se débarrasser par une purification complète.

Le dispositif expérimental décrit [3] ne permet pas de mesurer des mobilités de l'ordre de 200 cm : s, mais on peut vérifier par une méthode indirecte l'existence d'ions de grandes mobilités et la disparition des ions peu mobiles lorsque l'argon est soigneusement purifié.

On sait que le courant d'ionisation entre plateaux parallèles croît avec le champ et tend vers une valeur de saturation, qui est atteinte lorsque la tension est suffisante pour rendre négligeable la recombinaison des ions des deux signes. La tension nécessaire pour réaliser la saturation dépend évidemment de la mobilité des ions, car, pour un même champ, des ions plus mobiles se séparent plus rapidement et le nombre des recombinaisons diminue.

On pourrait donc penser que, dans l'argon parfaitement pur, le courant de saturation serait obtenu pour une tension beaucoup plus faible que dans l'air. Cette prévision a été confirmée ainsi qu'il résulte des courbes suivantes. Sur la figure 1 sont indiqués les courants d'ionisation dans l'air (courbe I) et dans l'argon soigneusement purifié (courbe II) produits par une même source de polonium (recouverte d'une lame de mica de $\frac{1}{100}$ de millimètre d'épaisseur) entre deux plateaux parallèles distants de $3^{cm},5$, sous la pression atmosphérique. On voit que la saturation est obtenue dans l'argon sous 50 volts seulement, tandis qu'elle n'est pas encore atteinte dans l'air

---

(1) Séance du 19 juillet 1926.

(2) Franck et Hertz, *Verh. d. Deuts. Phys. Ges.*, **12**, 1910, p. 291-298.

(3) Marcel Laporte, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 620 et 781.

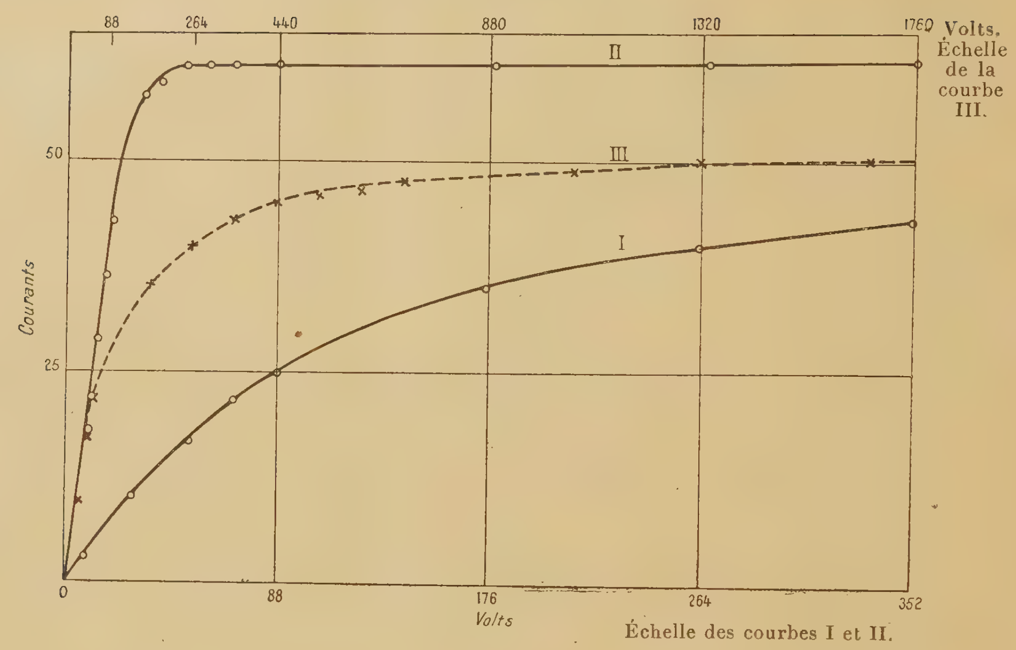

88
264
440
880
1320
1760 Volts.
Échelle
de la
courbe
III.
II
III
I
50
25
Courants
0
88
176
264
352
Volts
Échelle des courbes I et II.

Fig. 1.

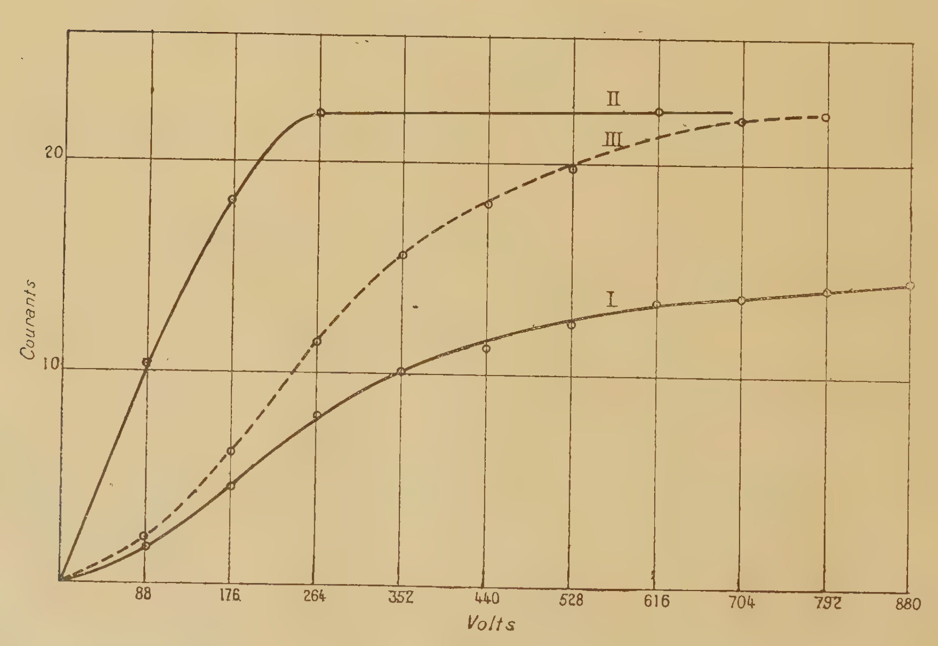

II
III
I
20
10
Courants
88
176
264
352
440
528
616
704
792
880
Volts

Fig. 2.

pour 1760 volts ainsi qu'il ressort de la courbe III tracée à une échelle plus petite pour les tensions.

La figure 2 indique l'effet des impuretés sur la déformation de la courbe d'ionisation. La courbe I est relative à l'air, la courbe II a l'argon moins bien purifié que dans les expériences précédentes, la saturation n'est obtenue que pour 264 volts; la courbe III est relative à l'argon 24 heures après le remplissage de la chambre d'ionisation dont l'étanchéité n'était pas encore parfaite.

Comme application de ces résultats on peut songer à utiliser des chambres d'ionisation à argon très pur, pour la mesure des courants d'ionisation intenses, dont la saturation pourra s'obtenir commodément sous de faibles tensions.

Il est probable que l'existence des grandes mobilités des ions négatifs dans l'argon est due à ce que les électrons sont repoussés par l'anneau électronique extérieur complet; ces faits sont certainement en connexion avec le manque d'affinités chimiques des gaz rares, et les particularités de la décharge électrique dans ces gaz.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'acide bromhydrique et des bromures alcalins, en milieu acétique, sur le bromure cuivrique. Nouvelle réaction du cupricum.* Note de M. **Georges Denigès**, présentée par M. Charles Moureu.

I. En isolant, à l'état cristallisé, le bromhydrate de bromure cuivrique : $Br^2CuBrH + 2H^2O$, le Professeur Sabatier a démontré [1] péremptoirement que la coloration, variant du rouge pourpre au lilas suivant les doses de Cu, présentée par les solutions bromhydriques de Br^2Cu, était due à l'existence de ce sel complexe, dans ces solutions.

Je me suis demandé si des combinaisons du même ordre, du type Br^2CuAH par conséquent, ne pouvaient pas se former en présence de certains acides organiques et fournir des caractères analytiques du cupricum de sensibilité et de spécificité comparables à ceux que présente la réaction, dite bromhydrique, de cet ion.

A ce point de vue, les résultats fournis par l'acide acétique ont été particulièrement féconds et intéressants.

II. Lorsqu'on verse dans de l'acide acétique (4^{cm^3} environ) une goutte

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, **11**, 1894, p. 676.

d'une solution de Br^2Cu (à $2^g,50$ pour 100 de métal, par exemple), on obtient une coloration jaune verdâtre qui passe au vert intense par addition d'une seule goutte de BrH concentré (10 mol-gramme par litre).

Cette teinte, qui disparaît complètement lorsque, au mélange, on ajoute son volume d'eau, s'accompagne d'un spectre présentant, dans le rouge, une bande d'absorption des plus nettes dont le milieu correspond au $\lambda = 636^{\mu\mu}$. Un petit spectroscope, à vision directe, permet de l'observer avec la plus grande facilité, surtout à la lumière artificielle.

Si dans le mélange, ainsi devenu vert, on continue à ajouter, par gouttes, BrH concentré, on constate qu'il brunit puis passe, progressivement, au violet. Si on le porte à l'ébullition, il redevient vert intense mais jusqu'à une certaine limite au delà de laquelle il reste violet, à chaud et à froid.

La dose la plus favorable de BrH (10 fois normal) à employer pour obtenir des teintes indéfiniment réversibles, l'une franchement *verte* à l'ébullition, l'autre franchement *violette* à froid, est du dixième de l'acide acétique mis en œuvre. Au delà de cette dose, il se produit, même à chaud, un mélange des deux couleurs. A partir de 50 pour 100 de BrH, la teinte violette seule persiste, même à l'ébullition.

L'acide propionique se comporte comme l'acide acétique vis-à-vis de Br^2Cu.

III. Les bromures alcalins, à des degrés divers, sont solubles dans l'acide acétique. Vers 20°, un litre de cet acide dissout $3^g,50$ de BrK, 5^g de $BrNH^4$, $10^g,50$ de BrNa et près de 500^g de BrLi.

La solution à 45 pour 100 de ce dernier est jaune orangé et présente une large bande d'absorption, dans le vert bleu dont le centre coïncide, sensiblement, avec la raie F. Additionnée d'une goutte de solution non seulement de Br^2Cu, mais d'un sel cuivrique quelconque, elle prend une teinte rouge violet intense qui se constate encore en descendant jusqu'à 200^g de BrLi par litre, mais tend alors à verdir à l'ébullition. Au-dessous de 50^g de sel par litre, elle est franchement verte à froid, et son spectre se confond avec celui que donne Br^2Cu en milieu acétique faiblement acidulé par BrH.

Les solutions acétiques, même saturées, des autres bromures alcalins, bien moins riches en sel, ne sont que d'un jaune beaucoup plus clair et fournissent, directement, la coloration verte, à froid, avec les sels cuivriques.

Leur teinte jaune, pas plus que celle bien plus accentuée des solutions concentrées de BrLi, n'est pas due à du brome libéré, car elle résiste à l'addition de SO^2, disparaît par addition d'eau et a un spectre d'absorption spécial.

Tout s'interprète aisément si l'on admet qu'en milieu acétique les bromures alcalins contractent des combinaisons du type $BrMC^2H^3O^2.H$, de coloration jaune et très aisément dissociables par l'eau. En présence de Br^2Cu, ces combinaisons donneraient par substitution le composé $Br^2CuC^2H^3O^2.H$, vert, lorsque la teneur en bromures alcalins n'est pas trop considérable et, ensuite, Br^2CuBrM violet, comparable à Br^2CuBrH, quand ces bromures sont prépondérants (cas de BrLi).

Avec l'acide acétique et Br^2Cu, en présence de doses croissantes de BrH, il en est de même et il se formerait successivement $Br^2CuC^2H^3O^2.H$, vert, puis $Br^2CuBr.H$, violet. A chaud la combinaison verte est plus stable que la violette, d'où réversibilité possible quand les doses de BrH ou de BrM du milieu ne sont pas trop considérables.

IV. *Applications analytiques.* — Il nous sera facile, en utilisant les données précédentes, de constituer des formules de réactifs, très sensibles et spectroscopiquement très spécifiques, non seulement de Br^2Cu, mais du cupricum ajouté, sous une forme quelconque, au réactif, à la condition que celui-ci renferme suffisamment de BrH ou de BrM pour faire double décomposition avec le sel de Cu″ ajouté. Voici les principales de celles auxquelles je me suis arrêté :

1° Mélanger à de l'acide acétique pur, le centième de son volume d'une solution de BrH, environ 10N. Ce mélange, très stable, employé en proportion de quelques centimètres cubes pour 1 goutte de solution cuivrique ou pour quelques parcelles d'oxyde, de carbonate, etc. de Cu″, donne une coloration verte, à froid et à chaud, avec bande d'absorption dans le rouge très facile à repérer.

2° En décuplant la dose de BrH ($\frac{1}{10}$ du volume de l'acide acétique), la coloration est violette à froid et verte à chaud avec réversibilité indéfinie.

3° *Réactif extemporané.* — A 4^{cm^3} d'acide acétique pur, ajouter 1 goutte d'une solution aqueuse à 50 pour 100 de BrK. Le réactif ainsi constitué, additionné d'un sel cuivrique quelconque (par exemple de 1 ou 2 gouttes de SO^4Cu, à 1 pour 100 de métal), donne une forte coloration verte et le spectre caractéristique. Si l'on continue à ajouter, par gouttes, la solution bromurée, on constate que cette teinte devient, peu à peu sépia, puis rouge violet pour $0^{cm^3},4$ (8 gouttes).

En portant à l'ébullition on revient au vert, puis au violet par refroidissement, et ainsi de suite.

Cette réaction est aussi sensible que la réaction bromhydrique proprement dite avec laquelle elle se conjugue avantageusement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des solutions d'acide molybdique.* Note de MM. **A. Travers** et **Malaprade**, présentée par M. Matignon.

Rosenheim (1) a le premier indiqué la préparation d'un hydrate de MoO^3, assez soluble dans l'eau : $MoO^3.2H^2O$. L'hydrate blanc, $MoO^3.H^2O$, obtenu facilement à partir du précédent, a une solubilité moindre. Nous avons réussi à obtenir des solutions dans l'eau de MoO^3 *anhydre*, et même sublimé. Il suffit de *chauffer à* 100° pendant plusieurs jours, par exemple dans une bouteille à pression, de l'anhydride cristallisé avec de l'eau : la solution obtenue renferme seulement 1g,5 à 1g,9 de MoO^3, suivant la durée de l'expérience; *par évaporation à sec, elle redonne* MoO^3 *cristallisé*.

On peut se demander quel est l'état de l'acide molybdique dans ces diverses solutions.

1. Il ne semble pas que les solutions faites à froid de $MoO^3.2H^2O$ et de $MoO^3.H^2O$ soient *absolument identiques* à la solution de MoO^3 anhydre, faite à 100° et refroidie.

En effet : *a*. Les deux premières sont incolores, la solution de MoO^3 cristallisé, obtenue à 100° et refroidie, est jaune pâle.

b. Les deux premières ont vis-à-vis du ferrocyanure de potassium un pouvoir oxydant nul à froid : il se forme seulement le composé brun, produit d'addition entre l'acide molybdique et l'acide ferrocyanhydrique.

La solution jaune de MoO^3 anhydre est au contraire nettement oxydante; le ferrocyanure est oxydé *à froid* en ferricyanure (2).

Il est à remarquer que la solution de $MoO^3.2H^2O$, chauffée elle-même à 100°, donne un abondant précipité blanc, et que la liqueur surnageante est colorée aussi en jaune pâle, sa teneur en MoO^3 est de l'ordre de 1g,9 au litre.

On pouvait espérer différencier les deux solutions par des mesures de P_H. L'expérience donne des résultats du même ordre.

La cryoscopie dans l'eau donne des abaissements très faibles, même dans le cas des solutions les plus concentrées qu'on puisse obtenir [25g environ de MoO^3 par litre, obtenus par dissolution du dihydrate dans l'eau à 75° (3)].

(1) *Zeit. für anorg. Chem.*, 34, 1903, p. 429.

(2) Pour faire correctement la réaction comparée avec le ferrocyanure, on utilisera dans les deux cas des solutions très diluées, renfermant 1g,5 à 1g,9 de MoO^3 par litre.

(3) L'abaissement cryoscopique est de l'ordre de 0°,07.

Nous pensons que les différences signalées (différences de coloration et de réaction sur le ferrocyanure) sont l'indice de deux états de *polymérisation* différents.

Les diverses solutions présentent toutes un caractère *acide moyennement fort :* on trouvera dans une autre publication des mesures de C_H. On peut se demander si l'ionisation se fait par échelons, et quelle est la nature de l'anion.

2. Nous pensons pouvoir affirmer que l'acide molybdique dissous est ionisé suivant le schéma :

$$4\,MoO^3.H^2O \rightleftharpoons \left[4\,MoO^3.O\right]^{--} + 2\,H^+,$$

c'est-à-dire que la solution renferme un anion complexe, l'anion tétramolybdique.

La courbe de neutralisation, déterminée potentiométriquement, met en évidence deux inflexions :

La première au quart de la neutralisation totale : $4\,MoO^3.K^2O$;

La deuxième à la neutralisation totale : $MoO^3.K^2O$.

Le premier virage ne correspond pas comme dans le cas des acides phosphorique, arsénique à la neutralisation d'une première fonction acide plus forte, mais à la neutralisation complète d'un acide condensé $4\,MoO^3.H^2O$.

En effet, le tétramolybdate formé a des réactions différentes du molybdate neutre : il donne avec le ferrocyanure de potassium une coloration brune, alors que le molybdate neutre ne donne rien; sa réaction sur le malate neutre de Na conduit à des résultats aussi différents. Ces deux sels ne dérivent pas du même anion.

La suite de la neutralisation, après la formation de $4\,MoO^3.K^2O$, correspond en réalité à *une décomposition de ce sel* par l'alcali, comme dans le cas de la réaction de la potasse sur SiF^6K^2, BF^4K, etc.

L'analogie avec l'acide métatungstique est évidente : celui-ci a des réactions différentes des tungstates neutres TuO^4Na^2; il dérive d'un anion différent $\left[4\,TuO^3.O\right]^{--}$; la courbe de neutralisation présente aussi une inflexion au quart de la neutralisation totale (formation de $4\,TuO^3.K^2O$), mais tandis que la *décomposition* du tétramolybdate par un excès d'alcali est complète *à froid*, celle du métatungstate ne l'est qu'à l'ébullition (comme pour SiF^6K^2).

Nous avons d'ailleurs préparé un certain nombre de tétramolybdates, dont quelques-uns anhydres.

Un Mémoire sur ce sujet sera publié incessamment dans un autre Recueil.

Les solutions d'acide molybdique renferment donc un acide condensé, l'acide tétramolybdique $4MoO^3 . H^2O$, qu'on pourrait appeler l'acide métamolybdique, par analogie avec l'acide métatungstique.

Il est vraisemblable qu'à côté des molécules simples $4MoO^3 . H^2O$, partiellement ionisées, il y a des molécules polymères, $[4Mo . O^3 . H^2O]^n$. Les acides phospho, boro, silicomolybdiques s'expliquent très simplement à partir de cette constitution. Ce sont des complexes obtenus par addition de 1^{mol} de PO^4H^3, de BO^3H^3, etc. avec 3^{mol} de l'acide tétramolybdique, par exemple

$$PO^4H^3 . 3[4MoO^3 . H^2O]$$

ou

$$PO^4H^3 . [4MoO^3 . H^2O]^3$$

où les rapports des corps combinés sont extrêmement simples.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'aldéhyde benzoïque sur des cyclanones contenant les groupes* — CH(CH^3) — CO — CHR — *ou* CHR — CO — CH^2 —. Note (1) de MM. **R. Cornubert** et **Ch. Borrel**, présentée par M. Ch. Moureu.

L'un de nous a montré dans de précédentes Notes publiées en collaboration avec M. A. Haller (2) que l'$\alpha\alpha'$-diméthylcyclohexanone, l'$\alpha\alpha'$-méthyléthylcyclohexanone, l'$\alpha\alpha'$-méthyl-n-propylcyclohexanone, l'$\alpha\alpha'$-diméthylcyclopentanone, cétones de la forme — CHR — CO — CHR' —, l'α-méthylcyclohexanone, qui renferme — CH(CH^3) — CO — CH^2 —, se combinent à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en donnant des combinaisons auxquelles a été accordée, au moins jusqu'à nouvel ordre, une structure tétrahydropyronique.

Il était naturel de chercher le degré de généralité de cette réaction et de voir quel bénéfice on peut en obtenir pour des déterminations de constitution de cétones terpéniques. A cet effet nous avons examiné l'action de l'aldéhyde benzoïque sur diverses cétones contenant les groupements

— CH(CH^3) — CO — CHR — ou — CH^2 — CO — CHR —
(ou — CH^2 — CO — CH =)

(1) Séance du 19 juillet 1926.

(2) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 315; 180, 1925, p. 1988; 181, 1925, p. 81.

en utilisant toujours l'acide chlorhydrique comme agent de condensation (1).

I. *αα'-Dialcoylcyclanones.* — Trois cétones ont été étudiées. L'*αα'-méthylisopropylcyclopentanone* [groupe — CH (CH^3) — CO — CH (C^3H^7) —] ne nous a pas donné de combinaison tétrahydropyronique; elle n'a engendré que des produits peu visqueux. L'*αα'-méthylbenzylcyclohexanone*

[groupe — CH (CH^3) — CO — CH ($CH^2C^6H^5$) —]

a fourni une combinaison tétrahydropyronique de formule $C^{28}H^{28}O^2$ fondant à 191°, soit 196° (corr.). L'*αα'-dibenzylcyclohexanone* (F. 122)

[groupe — CH (C^7H^7) — CO — CH (C^7H^7) —],

mise à réagir au sein de l'éther, ne s'est pas combinée à l'aldéhyde benzoïque. Nous n'avons pas encore eu l'occasion d'étudier des cyclénones du type $>$ CH — CO — CH $<$, mais Wallach (2) signale que la *carvénone*, qui contient le groupe

— C (C^3H^7) = CH — CO — CH (CH^3) —,

fournit un corps du type pyronique $C^{24}H^{26}O^2$ fondant à 170-171°.

II. *α-Monoalcoylcyclanones.* — Nous avons examiné le comportement de trois nouvelles cétones. La *menthone* [groupe — CH^2 — CO — CH (C^3H^7) —], comme il fallait s'y attendre après les travaux de Wallach (3) et de Martine (4), n'a pas engendré de combinaison tétrahydropyronique (5). L'*α-méthylcyclopentanone*

[groupe CH^2 — CO — CH (CH^3) —]

nous a donné une combinaison tétrahydropyronique de formule $C^{20}H^{20}O^2$ que nous avons reconnu exister sous deux formes fondant respectivement à 105° et 125°, la première étant instable et se transformant spontanément en la seconde. La *thuyone* [groupe $>$ C (C^3H^7) — CH^2 — CO — CH (CH^3) —] a fourni une combinaison tétrahydropyronique de formule $C^{24}H^{26}O^2$ également observée sous deux formes fondant respectivement à 115° et 147°, la première se transformant spontanément en la seconde. De plus Wallach a indiqué que la tétrahydrocarvone (6)

[groupe — CH (C^3H^7) — CH^2 — CO — CH (CH^3) —]

donne une combinaison tétrahydropyronique $C^{24}H^{28}O^2$ fondant à 175°.

III. 3-*Méthyl*-5-*alcoyl*-$\Delta_{2.3}$-*cyclohexenones*-1. — (Groupe — CH^2 — CO — CH =).

---

(1) *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 700 et 973.

(2) *Liebigs Annalen*, 305, 1899, p. 270.

(3) *Berichte*, 29, 1896, p. 1599; *Liebigs Annalen*, 305, 1899, p. 261.

(4) *Ann. de Phys. et de Chimie*, 8e série, 3, 1904, p. 49.

(5) Hughesden, Smith et Read n'en signalent pas non plus pour l'isomenthone (*Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2916).

(6) *Liebigs Annalen*, 305, 1899, p. 266.

Nous avons enfin étudié l'action de l'aldéhyde benzoïque sur trois cyclohexénones de ce type et de groupe 5-alcoyle respectifs : 5-méthyl, 5-diméthyl (isoacétophorone), 5-isopropyle. Toutes trois ne nous ont fourni que les combinaisons benzylidéniques fondant respectivement à 99-100° (1), 78-78°,5 et 91-92°, à côté de corps visqueux de point d'ébullition plus élevé.

Conclusions. — Dans l'état actuel de ces recherches, actuellement poursuivies d'ailleurs, on peut faire les remarques suivantes : 1° Toutes les cétones des types étudiés ne donnent pas de combinaison tétrahydropyronique, mais celles décrites dans la présente Note jouissent des propriétés précédemment indiquées : faible solubilité dans l'alcool froid, grande solubilité dans le benzène froid, passage à l'état vitreux par fusion et refroidissement. 2° Bien que le nombre des cétones isopropylées étudiées, soit par nous-mêmes soit par Wallach à ce point de vue, ne soit que de cinq, on ne peut pas ne pas noter que seules les cétones β-isopropylées (carvénone, thuyone, tétrahydrocarvone) ont donné une combinaison tétrahydropyronique tandis que les cétones α-isopropylées (menthone, α-méthyl-α′-isopropylcyclopentanone) ne nous en ont pas fourni. 3° La formation d'une combinaison tétrahydropyronique dans l'action de l'aldéhyde benzoïque sur une *cyclanone* conduit à y faire admettre l'existence des groupes $-CH(CH^3)-CO-CHR-$ ou $CH(CH^3)-CO-CH^2-$. La différenciation de ces deux groupes se réalise par la préparation d'une combinaison benzylidénique que fournissent seuls les corps contenant le groupe $-CH(CH^3)-CO-CH^2-$; toutefois il ne semble pas que cette différenciation soit rigoureusement générale car Wallach ne décrit pas de combinaison benzylidénique dérivant de la tétrahydrocarvone. 4° Pour ce qui est des *cyclénones*, le cas de l'eucarvone (2)

$$[\text{groupe} = C(CH^3)-CO-CH^2-],$$

montre qu'il faut être encore plus circonspect.

---

(1) Déjà isolée par Garelli, *Gazz. chim. ital.*, 23, 1893, p. 567, et par Knœvenagel, (*Lieb. Ann.*, 281, 1894, p. 104).

(2) Wallach, *Berichte*, 29, 1896, p. 1600; *Lieb. Ann.*, 305, 1899, p. 242.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dimagnésiens au noyau benzénique.* Note de MM. G. **Bruhat** et V. **Thomas**, présentée par M. Charles Moureu.

L'un de nous [1] a montré que le paradiiodobenzène fournissait un dérivé dimagnésien et que les isomères en *ortho* et en *méta* étaient susceptibles de dissoudre plus de magnésium que ne permet de le prévoir la formation exclusive d'un dérivé monomagnésien.

Nous avons reconnu depuis que les *m* et *o*-diiodobenzènes étaient susceptibles de donner naissance à des dérivés dimagnésiens.

Préparation générale des dimagnésiens. — Les dimagnésiens dérivés des diiodobenzènes se forment dans l'action du magnésium sur les dérivés diiodés en solution éthérée ou éthérobenzéniques. La réaction s'amorce spontanément ou par simple chauffage avec les dérivés *ortho* et *méta*, par addition d'un fragment d'iode avec le *p*-diiodobenzène. Elle est en général assez vive et fournit une quantité toujours notable de matières résineuses.

Propriétés générales. — 1° *Les dimagnésiens réagissent sur l'eau avec formation de benzine;* 2° *Les dimagnésiens sont susceptibles de fixer le gaz carbonique en donnant des complexes dédoublables à la façon habituelle avec formation d'acide.*

La fixation du gaz carbonique se fait dans la série *méta* et dans la série *para* sur les deux groupes magnésiens. Le complexe conduit par suite par décomposition aqueuse aux acides isophtalique et téréphtalique. On peut ainsi réaliser la synthèse de l'acide téréphtalique avec un rendement de plus de 50 pour 100 (rapporté au poids de $C^6H^4I^2$ mis en œuvre) et celle de l'acide isophtalique avec un rendement d'environ 15 pour 100.

Par contre, nous n'avons réussi qu'à fixer un seul groupe CO^2 sur le dimagnésien en ortho. Le complexe traité par l'eau fournit de l'acide benzoïque.

3° *Les dimagnésiens se condensent avec les nitriles en donnant des complexes dédoublables par l'eau avec formation de cétone.*

Nous avons étudié la condensation avec le benzonitrile. Dans tous les cas, les deux groupes magnésiens entrent en jeu.

---

(1) V. Thomas, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 218. Depuis la publication de cette Note, nous avons eu connaissance d'un travail de MM. Votocek et J. Köhler publié en 1914, au cours duquel ces chimistes ont mis en évidence la formation du dimagnésien du *p*-diiodobenzène, dimagnésien qui a été caractérisé par ses produits de dédoublement au contact de l'eau.

Composé ortho. — Nous avons isolé la dicétone prévue, l'orthodibenzoylbenzène (P. F. 148°), et aussi une petite quantité de benzophénone.

Composé méta. — On obtient l'isophtalophénone $C^6H^4\begin{cases} CO.C^6H^5 \ (1) \\ CO.C^6H^5 \ (3) \end{cases}$ avec un rendement d'environ 20 pour 100 (rapporté au poids de $C^6H^4I^2$ mis en œuvre), ce qui correspond à 29 pour 100 par rapport au poids du dimagnésien formé (P. F. 98°).

Composé para. — Le produit de décomposition à l'eau du complexe magnésien fournit une matière en partie insoluble dans l'éther de pétrole. La partie insoluble fusible vers 160°, n'a pu être identifiée. De la solution, on isole de la téréphtalophénone. [Théorie : C = 83,9; H = 4,89. Trouvé : C = 83,9; H = 5,05]. Sa transformation en dioxime suivant les indications de Münchmeyer (¹) nous a donné un produit fondant à 256-258°, alors que cet auteur indique 235 pour point de fusion. Il est hors de doute que la divergence des points de fusion provient des conditions opératoires différentes, la dioxime se décomposant dès 233° par chauffage au tube capillaire.

4° *Les dimagnésiens se condensent avec les aldéhydes en donnant des complexes décomposables par l'eau avec formation de glycols.* Malheureusement la formation de résines rend difficile l'isolement des produits.

Composé para. — Nous avons pu isoler le glycol $C^6H^4\begin{cases} CH(OH) - C^6H^5 \\ CH(O-H)C^6H^5 \end{cases}$ (P. F. 171°,5). Les produits de réaction renferment des matières résineuses qui, extraites à l'éther de pétrole, laissent un résidu jaune citron fondant vers 228°, assez soluble dans la benzine, peu soluble dans l'alcool et paraissant analogue à la résine formée lors de la préparation de l'organomagnésien.

5° *Les dimagnésiens se condensent avec les cétones et les complexes formés sont susceptibles par traitement à l'eau d'engendrer des glycols bitertiaires.*

Les essais de condensation ont été effectués avec la benzophénone.

Composé ortho. — On obtient facilement le glycol $C^6H^4\begin{cases} C(OH) = (C^6H^5)^2 \\ C(OH) = (C^6H^5)^2 \end{cases}$ (P. F. 198°). Rendement par rapport à $C^6H^4I^2$ mis en œuvre, 13 pour 100.

Composé para. — On obtient très normalement le glycol prévu, cristallisant en belles aiguilles incolores, souvent groupées en étoile (P. F. 167°,5). Ullmann et Schlœpfer (²) ont donné comme point de fusion 169°. Même rendement que pour l'isomère ortho.

Les essais effectués avec le métadiiodobenzène nous ont conduits à un produit difficile à purifier, fondant vers 213°, tout différent du métatétraphénylxylèneglycol décrit par Stark et Gärben (³), fondant à 112-113°.

(¹) MÜNCHMEYER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 19, 1886, p. 1847.
(²) ULLMANN et SCHLOEPFER, *Ibid.*, 37, 1904, p. 2003.
(³) STARK et GÄRBEN, *Ibid.*, 46, 1913, p. 659.

Conclusions. — En réagissant sur CO^2, les nitriles, les cétones et les aldéhydes, les dimagnésiens au noyau benzénique réagissent en général comme le font les magnésiens ordinaires, la condensation s'effectuant sur les deux groupes magnésiens. Cependant le dimagnésien en *ortho* ne paraît fixer qu'une seule molécule de CO^2, en donnant un complexe dédoublable par l'eau avec production d'acide benzoïque. De plus, la formation de benzophénone dans le traitement à l'eau du complexe provenant de la condensation du dimagnésien en ortho avec le benzonitrile semble indiquer que dans la série *ortho* la condensation sur les deux groupes magnésiens est moins facile que dans les séries *méta* et *para*.

En général, les rendements sont faibles, meilleurs avec les cétones et les nitriles qu'avec les aldéhydes. Si l'on envisage une même fonction, la condensation donne les meilleurs résultats avec la série para; la série méta semble être celle possédant la plus grande tendance à la résinification.

La méthode aux dimagnésiens permet donc l'introduction dans le noyau benzénique de deux groupements identiques et par suite la synthèse des diacides, de cétones et de glycols bisecondaires et bitertiaires.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation catalytique des doubles liaisons conjuguées.* Note de MM. **G. Vavon** et **Jakeš**, présentée par M. Ch. Moureu.

Un système de doubles liaisons conjuguées apporte à la molécule organique un certain nombre de propriétés parmi lesquelles nous retiendrons les 2 suivantes : 1° les corps à doubles liaisons conjuguées fixent 2 atomes d'hydrogène en 1.4 en donnant un corps monoéthylénique à double liaison en 2.3; 2° ils sont plus faciles à hydrogéner que leurs isomères à doubles liaisons séparées, ou que les corps monoéthyléniques.

Ces résultats sont classiques. Ils ont été établis sur de nombreux exemples.

Toutefois, *toutes ces hydrogénations ont été faites à l'aide de l'hydrogène naissant :* sodium et alcool, amalgame de sodium ou d'aluminium et eau, zinc et acide acétique etc. Nous nous sommes demandé si les résultats ainsi obtenus étaient encore valables dans le cas de l'hydrogénation catalytique.

Une expérience ancienne de l'un de nous (1) semblait indiquer le con-

(1) G. Vavon, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 68.

traire : la carvone, par hydrogénation au noir de platine, donne successivement la carvotanacétone, la tétrahydrocarvone, le carvomenthol. Le système de doubles liaisons conjuguées est donc ici *plus difficile à hydrogéner* par le noir de platine que la double liaison isolée du chaînon extérieur

Au contraire, par le zinc et l'acide acétique ou par le sodium et l'alcool, le système de doubles liaisons conjuguées s'hydrogène seul en donnant la dihydrocarvone dans le premier cas et le dihydrocarvéol dans le second cas (¹).

Afin d'apporter des faits nouveaux sur cette question, nous avons comparé, au point de vue de la facilité d'hydrogénation les 3 groupes de corps suivants :

I. Styrolène, acide cinnamique, benzalacétone.

II. Cyclohexène, acide tétrahydrobenzoïque Δ_1.

III. Acides allylacétique, propénylacétique et diméthylacrylique.

Les corps de chaque groupe ont été choisis aussi semblables que possible, au système conjugué près : dans les deux premiers groupes, ils ont une partie commune, dans le troisième ils sont isomères.

Méthode de comparaison. — Nous nous sommes adressés à la « méthode de partage » déjà employée par l'un de nous : on mélange les deux substances à comparer molécule à molécule et sur le mélange on fixe une seule molécule d'hydrogène; le corps le plus facile à hydrogéner est celui qui a fixé le plus d'hydrogène.

Résultats : *Groupe I.* — En fixant une seule molécule d'hydrogène sur le mélange d'une molécule de styrolène et d'une molécule d'acide cinnamique, on retrouve l'acide cinnamique inaltéré. Le styrolène s'hydrogène donc le premier.

Il en est de même pour le couple styrolène-benzalacétone.

D'ailleurs la comparaison de chacun de ces corps à l'α-pinène conduit à la même conclusion.

Le styrolène (²), *qui n'a pas de doubles liaisons conjuguées, s'hydrogène plus facilement, par le noir de platine, que l'acide cinnamique et la benzalacétone, qui présentent un système de doubles liaisons conjuguées.*

Groupe II. — Quand on fixe une molécule d'hydrogène sur le mélange

---

(¹) Wallach, *Liebigs Annalen*, 279, 1894, p. 377.

(²) Le cyclohexène s'hydrogène également avant l'acide cinnamique et la benzalacétone.

d'une molécule de cyclohexène et d'une molécule d'acide tétrahydrobenzoïque Δ_1, on constate après séparation par la soude des carbures et des acides que la partie carbure ne décolore plus le brome.

Le cyclohexène, qui n'a qu'une double liaison, s'hydrogène donc, par le platine, avant l'acide tétrahydrobenzoïque Δ_1 *qui possède un système de doubles liaisons conjuguées.*

Groupe III. — Les trois acides de ce groupe ont été comparés séparément à l'α-pinène; en opérant comme plus haut, les acides allyl- et propénylacétiques ont fixé 80 pour 100 de l'hydrogène total, l'acide diméthylacrylique 37 pour 100.

Des deux acides à doubles liaisons conjuguées, l'un s'hydrogène aussi facilement, et l'autre beaucoup plus difficilement que l'acide allylacétique dont les deux doubles liaisons sont indépendantes.

Ici encore le système conjugué ne semble jouer qu'un rôle secondaire dans l'hydrogénation catalytique de la molécule.

Essais de fixation de l'hydrogène en 1.4. — Nous avons essayé en vain de fixer par catalyse 2H en 1.4 sur l'acide dihydrotéréphtalique $\Delta_{4.3}$ sur l'acide cinnamalphénylacétique, sur le cinnamalcamphre.

En arrêtant l'expérience après fixation de 2H, on trouve un mélange du corps primitif et du tétrahydrure. Paal [1] avait déjà obtenu de semblables résultats dans le cas de la cinnamalacétone, l'acide cinnamalmalonique, l'acide pipérique et la pipérine.

Conclusions. — En ce qui concerne la méthode catalytique, la présence d'un système de doubles liaisons conjuguées n'entraîne pas, pour la molécule, une facilité d'hydrogénation particulière et ne permet pas l'hydrogénation partielle en 1.4.

Il y a donc opposition nette, à ce point de vue, entre la méthode catalytique et les méthodes à hydrogène naissant.

On peut donner une interprétation de ces résultats en admettant que l'hydrogène agit sous forme d'*atome libre* à l'état naissant et de *molécule* dans la catalyse. Cette interprétation sera développée ailleurs.

---

(1) Paal, *Berichte*, 45, 1912, p. 2221.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode de préparation d'amines tertiaires dérivées d'alcools tertiaires.* Note [1] de M. **Marcel Sommelet**, présentée par M. A. Béhal.

Au cours de recherches que je poursuis depuis quelque temps sur les amines du groupe de la benzhydrylamine et leurs dérivés, j'ai été conduit à préparer, en vue d'identification, une amine tertiaire dérivée du méthyldiphénylcarbinol, le diméthylamino-1-diphényl-1.1-éthane de formule

$$\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C - N\!<\!\!\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}.$$

Ce composé semblait devoir résulter facilement de l'action du diphényl-1.1-chloro-1-éthane $(C^6H^5)^2CClCH^3$ sur la diméthylamine; mais, les premiers essais effectués dans le but de réaliser cette transformation ayant été peu encourageants, j'ai préféré appliquer, pour le cas particulier qui m'intéressait, une réaction dont le principe a été indiqué par M. Busch [2]. Ce savant avait observé que les combinaisons organomagnésiennes s'additionnent à la double liaison $C = N$ des imines des aldéhydes comme elles le font à la double liaison $C = O$ des aldéhydes elles-mêmes et que le produit de cette addition est décomposé par l'eau avec mise en liberté d'une amine dérivée d'un alcool secondaire :

$$R_1 - CH = N - R_2 \xrightarrow{+R_3MgX} R_1(R_3)CH - N(MgX)R_2 \xrightarrow{+H^2O} R_1(R_3)CH - NH - R_2,$$

On pouvait prévoir qu'en faisant réagir CH^3MgI sur la méthylimine de la benzophénone $(C^6H^5)^2C = N - CH^3$, on arriverait à produire, suivant un processus analogue, l'amine secondaire $(C^6H^5)^2C(CH^3) - NH - CH^3$, dont la méthylation à l'azote conduirait au diméthylaminodiphényléthane cherché. Les faits n'ont pas confirmé cette prévision.

Lorsqu'on cherche à condenser la méthylimine de la benzophénone [3] avec CH^3MgI en solution éthérée, on observe, même si l'on emploie un grand excès de l'organométallique, que l'imine n'entre en réaction que pour une part et que le produit de cette transformation limitée n'est pas l'amine

(1) Séance du 19 juillet 1926.

(2) *D. Chem. Ges.*, 37, 1904, p. 2691.

(3) Ce composé a été sommairement décrit par Reddelien (*D. Chem. Ges.*, 54, 1921, p. 3121).

secondaire attendue, mais l'amine tertiaire, le diméthylamino-1-diphényl-1.1-éthane que j'espérais obtenir par son intermédiaire.

La condensation proprement dite s'accompagne donc d'une méthylation à l'azote; ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant une intervention de CH^3I resté libre après préparation de l'organomagnésien et cette hypothèse s'appuie d'ailleurs sur la constatation que les rendements en amine tertiaire croissaient avec l'excès employé de CH^3MgI qui apportait avec lui de nouvelles quantités de CH^3I resté libre. On pouvait donc envisager une intervention secondaire du dérivé halogéné se traduisant par la transformation directe en amine tertiaire du complexe magnésien formé à partir de l'imine

$$(C^6H^5)^2C = N - CH^3 \xrightarrow{+CH^3MgI} (C^6H^5)^2C(CH^3) - N(MgI)(CH^3$$
$$\xrightarrow{+CH^3I} (C^6H^5)^2C(CH^3) - N(CH^3)^2.$$

L'amine tertiaire devait donc se former dans la proportion ou CH^3I était resté libre; mais comme elle semblait constituer, à côté de l'imine non entrée en réaction, l'ensemble du produit, on pouvait se demander si l'imine prenait réellement, comme telle, part à la transformation.

CH^3I resté libre pouvait aussi, en effet, intervenir non pas en second lieu, mais au début de la réaction en se combinant immédiatement à l'imine mise en œuvre pour la transformer en un iodométhylate qui fût devenu ainsi le véritable centre de la condensation :

$$(C^6H^5)^2C = N - CH^3 \xrightarrow{+CH^3I} (C^6H^5)^2C = N\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown I \end{smallmatrix}$$

$$\xrightarrow{+CH^3MgI} \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown \\ CH^3\diagup\end{matrix} C - \underset{\displaystyle MgI}{\underset{|}{N}}\begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ -CH^3 \\ \diagdown I \end{smallmatrix} \rightarrow \begin{matrix}(C^6H^5)^2\diagdown \\ CH^3\diagup\end{matrix} C - N\begin{matrix}\diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3\end{matrix}.$$

L'expérience vérifie de tous points cette seconde hypothèse.

La méthylimine de la benzophénone se combine à CH^3I pour donner un iodométhylate solide, assez stable, qui réagit sur CH^3MgI, en solution éthérée en donnant directement naissance, avec un excellent rendement, au diméthylamino-1.1-diphényl-1.1-éthane distillant à 167-168° sous 17^{mm} et cristallisant de l'alcool en beaux prismes, f. 44-44°,5.

L'anhydride acétique bouillant le décompose en diphényléthylène dissymétrique et acétyldiméthylamine :

$$(C^6H^5)^2C(CH^3) - N(CH^3)^2 + (CH^3.CO)^2O$$
$$= (C^6H^5)^2C = CH^2 + CH^3.CON(CH^3)^2 + CH^3.CO^2H.$$

CH^3I provoque une scission du même genre, déjà à froid quand on le met en contact avec la base en solution chloroformique ou benzénique, plus facilement quand on opère à chaud et en solution méthylique; on isole alors de la transformation l'iodure de tétraméthylammonium, l'iodhydrate de la base mise en œuvre, le diphényléthylène dissymétrique :

$$2(C^6H^5)^2C(CH^3)-N(CH^3)^2 + 2CH^3I$$
$$= (C^6H^5)^2C=CH^2 + (CH^3)^4NI + (C^6H^5)^2C(CH^3)-N(CH^3)^2, HI.$$

Ces deux transformations justifient la constitution admise pour l'amine tertiaire.

Je poursuis actuellement l'étude de l'action des dérivés organomagnésiens sur les iodoalcoylates des imines.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation du triphénylcarbinol et du phénylfluorènecarbinol sous pression.* Note de MM. **V. Ipatief** et **B. Dolgof**, présentée par M. C. Matignon.

Théoriquement on peut s'attendre à ce que l'hydrogénation du triphénylcarbinol se fasse en quatre phases :

1° Séparation d'eau et formation de triphénylméthane; 2° réduction en diphénylcyclohexylméthane; 3° formation de dicyclohexylphénylméthane; 4° formation du produit d'hydrogénation complète du tricyclohexylméthane.

$$(C^6H^5)^3COH \rightarrow (C^6H^5)^3CH \rightarrow \begin{matrix}(C^6H^{11})-CH \\ (C^6H^5)^2\diagup\end{matrix} \rightarrow$$
$$\rightarrow \begin{matrix}(C^6H^{11})^2=CH \\ (C^6H^5)\diagup\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C^6H^{11}\diagdown \\ C^6H^{11}-CH. \\ C^6H^{11}\diagup\end{matrix}$$

M. Godchot, le premier a obtenu le tricyclohexylméthane en réduisant [1] le triphénylméthane par le procédé de Sabatier et Senderens; le produit de M. Godchot se présentait comme une huile bouillant à 140° sous une pression de 20^{mm}, de densité 0,8406, d'odeur aromatique. Déjà par un faible chauffage avec l'acide sulfurique concentré le produit donnait une coloration cannelle sombre, ce qui indique qu'il n'était sans doute pas hydrogéné jusqu'au bout. M. Godchot ne dit pas si ce produit réagit avec le mélange nitrant. Le tricyclohexylméthane $(C^6H^{11})^3CH$ doit être un corps parfaitement inerte, ce que démontrent aussi nos résultats.

On doit supposer que M. Godchot n'a pas obtenu le tricyclohexylméthane.

---

(1) *Comptes rendus*, **147**, 1908, p. 1057, et *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, **7**, 1908, p. 958.

Les expériences préliminaires ont montré qu'à 230° de l'eau se sépare du triphénylcarbinol et que celui-ci se transforme en tricyclohexylméthane; la température optimum d'hydrogénation paraît être 275°; au-dessous le phénomène n'est pas complet; à 300° il se produit une décomposition de la substance. On n'a jamais observé de rendements quantitatifs en tricyclohexylméthane, c'est-à-dire qu'en même temps que la réaction principale

$$(C^6H^5)^3COH + 10H^2 = (C^6H^{11})^3CH + H^2O,$$

il se fait des réactions secondaires dans les deux directions

$$\text{(I)} \qquad (C^6H^5)^3COH + 11H^2 = (C^6H^{11})^2CH^2 + C^6H^{12} + H^2O,$$

$$\text{(II)} \qquad (C^6H^5)^3COH + 11H^2 = C^6H^{11} - C^6H^{11} + C^6H^{11}CH^3 + H^2O.$$

La formation de dicyclohexylméthane (I) va beaucoup plus loin que celle du dicyclohexyle (II), c'est-à-dire que la réaction secondaire (I) est la plus importante des deux. La proportion décomposée, les rendements en dicyclohexylméthane et la formation de dicyclohexyle s'élèvent avec l'accroissement de la température, et à 300° la réaction principale devient nulle. Les produits formés à 300° sont des huiles fluides, avec prédominance du dicyclohexylméthane. Une décomposition plus profonde des molécules a lieu partiellement, c'est-à-dire qu'on trouve toujours CH^4 dans les gaz de la réaction (3 à 9 pour 100).

L'étude complète qui a été faite des produits d'hydrogénation du triphénylcarbinol permet de considérer la substance obtenue comme étant le tricyclohexylméthane, quoique par ses propriétés physiques et chimiques elle soit tout à fait différente du produit obtenu par M. Godchot.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé.		Trouvé.	Calculé.
C......	86,75	86,87	87,02	$d_0^{50} =$	0,9413	"
H......	12,98	12,92	12,98	$n_D^{50} =$	1,4919	"
				MD =	80,13	80,8
				M =	261	260

Comme aux températures d'environ 300° le triphénylméthane peut dans certains cas se transformer par pyrogénation en phénylfluorène :

$$\begin{matrix} C^6H^5\diagdown \\ C^6H^5-CH \\ C^6H^5\diagup \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C^6H^4\diagdown \\ | \quad\quad C \\ C^6H^4\diagup \end{matrix}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown C^6H^5 \end{matrix} + H^2$$

Triphénylméthane. Phénylfluorène.

il pouvait y avoir doute que le produit obtenu fût du phénylfluorène complètement hydrogéné (perhydrophénylfluorène). Pour résoudre cette ambiguïté, on a fait la synthèse du phénylfluorènecarbinol et on l'a hydrogéné, ce qui a donné comme résultat un produit semblable au tricyclohexylméthane, mais tout à fait différent par ses propriétés, le perhydrophénylfluorène.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé.		Trouvé.	Calculé.
C.....	86,88	87,52	87,60	$d_0^{50} =$	0,9413	"
H......	12,31	12,41	12,40	$n_D^{50} =$	1,4919	"
				MD =	80,13	80,8
				M =	261,1	26,0

Ces résultats permettent de penser que nous avons obtenu, à partir du triphénylcarbinol, le tricyclohexylméthane (¹).

GÉOLOGIE. — *Sur les formations gréseuses des îles de Port-Cros et du Levant.* Note de MM. **L. Léger** et **F. Blanchet**, présentée par M. Émile Haug.

Falsan a signalé en 1863 la présence de sables calcaréo-siliceux dans les îles de Port-Cros et du Levant (îles d'Hyères) en deux points principaux, l'anse des Grottes et la pointe du Tuf, sans insister sur la singularité de la présence de cette formation, qu'il considère comme tertiaire, dans des terrains fondamentalement cristallins.

Nous avons pu visiter ces régions peu connues et étudier de près ces curieux dépôts qui, jusqu'ici, n'ont pas reçu d'autre interprétation et que nous croyons devoir considérer comme plages soulevées.

Bien que l'importance de l'étude de telles formations réside surtout dans leurs corrélations sur de grandes étendues, il nous a paru intéressant, au moment où des levés de précision ont été entrepris dans la Basse-Provence par M. le professeur Haug et ses élèves, d'insister sur leur présence au moins dans deux encoches du rivage situées l'une au sud-est de l'île de Port-Cros, c'est la pointe du Tuf (²), l'autre sur la côte occidentale de l'île du

(¹) Un Mémoire plus étendu paraîtra dans un autre Recueil.

(²) Cette formation, bien connue des pêcheurs sous le nom de tuf, nous a montré des traces d'exploitation et peut-être même d'abris anciens. A l'île du Levant, la tour ruinée du Castellas, attribuée aux Sarrazins, est en partie construite avec ce tuf de Port-Cros, d'après l'observation de M. Virey.

Levant. Dans cette dernière station, les strates horizontales des grès reposent sur les schistes cristallins redressés et en un point la zone de contact excavée a donné une grotte dont le plancher est cristallin et le plafond gréseux.

C'est l'anse des grottes du Titan. Nous donnerons la répartition précise avec carte de ces formations dans une Note détaillée, où nous espérons montrer qu'elles ne sont pas seules sur le littoral des Maures, bien que Lutaud note leur absence, qui serait due, d'après lui, à la moindre résistance de ces roches et leur non-protection par des éboulis.

Dans les deux points précités, la formation se présente sous forme d'épaisses masses de grès grossier très siliceux, jaunâtre, à stratification généralement parallèle, plus rarement entre-croisée et fortement inclinée vers la mer dans la partie haute, en pente plus douce vers le bas, où la mer les recouvre d'ailleurs sur une épaisseur que nous n'avons pu apprécier. Leur partie supérieure atteint l'altitude de 30 à 35^{m} environ. Çà et là, à l'intérieur de cet ensemble très curieusement découpé par les phénomènes éoliens, existent de rares blocs anguleux de schistes cristallins, identiques à ceux qui constituent les crêtes voisines. Enfin, on peut observer, sous certains des bancs les plus inférieurs de ces masses gréseuses et plus particulièrement à l'île de Port-Cros, la présence d'un amas de morceaux plus ou moins volumineux de roche cristalline non cimentés entre eux, sauf au contact des grès et qui paraissent représenter un épisode continental (éboulis) ayant précédé la formation de ces plages.

Ces dépôts, dans leur ensemble, paraissent fort identiques au *marès* que Paul Fallot a récemment réétudié à Majorque et qu'il considère d'ailleurs, d'une façon générale, comme un dépôt de plage, pouvant passer latéralement, dans certains cas, à des dunes consolidées; mais cette dernière interprétation ne saurait être envisagée ici, car le passage aussi brusque d'une formation stratifiée d'une telle importance à de l'éboulis s'expliquerait difficilement; de plus, la cimentation de la partie supérieure de cet éboulis indique nettement l'intervention de l'eau. Enfin, si nos recherches de fossiles macroscopiques sont restées infructueuses, nous avons pu cependant, en désagrégeant la roche sous le microscope, y déceler la présence de nombreux restes de coquilles indéterminables et de divers *organismes marins* (débris d'Échinodermes, Foraminifères [Rotalidés] très nets, etc.).

L'ensemble de ces caractères permet, croyons-nous, d'interpréter ces formations comme les restes de deux plages anciennes. En l'absence de fossiles caractéristiques, il est difficile de leur assigner une date; seule leur

altitude (30 à 35^m) nous incite à les considérer comme correspondant aux couches à Strombes bien connues de nombreux points de la Méditerranée, représentant le Tyrrhénien et auquel Lutaud rattache le dépôt de galets de 33-34^m entre la Napoule et Théoule, ainsi que les surfaces d'abrasion de la rade d'Agay et du parc Calvet, près de Saint-Raphaël.

SISMOLOGIE. — *Tremblements de terre en France en* 1925. Note [1] de MM. **E. Rothé, J. Lacoste** et Mme **A. Hée**, présentée par M. Bigourdan.

Le nombre des tremblements de terre bien caractérisés, ressentis en France au cours de l'année 1925, a atteint le chiffre de 12 seulement au lieu de 24, pendant l'année 1924. La région des Pyrénées s'est montrée nettement plus stable que les années précédentes. Tandis qu'au contraire c'est la région du Plateau central qui a présenté les phénomènes les plus importants.

Région du Sud-Ouest et Pyrénées. — 15 janvier 1^{h}54^m et 25 juillet 1^h, secousse de degré III dans la région d'Argelès; — 25 juillet 13^{h}06, faible secousse dans les environs de Bagnères-de-Bigorre.

Région de l'Ouest. — 12 janvier 6^{h}30^m, séisme de degré IV ressenti particulièrement dans la région de Brest; — 1er février 21^{h}50^m, séisme de degré IV-V s'étendant sur une grande partie de la Bretagne, les îles anglo-normandes et la Cornouaille.

Région du Sud-Est et de l'Est. — 29 septembre 6^h, secousse de degré III dans la région de Digne; 4 avril 3^{h}15^m, secousse locale à Fuveau, canton de Trets (Bouches-du-Rhône) au sud de la région si éprouvée le 11 juin 1909.

Le 8 janvier 2^{h}44^{m}48^s, séisme important dont l'épicentre se trouverait, d'après les renseignements et la carte qui nous ont été aimablement communiqués par le service suisse, en territoire suisse aux environs de Vallorbe, où les degrés VII-VIII auraient été observés. Dans de nombreuses localités comprises entre Vallorbe et le lac de Neuchâtel, on observe le degré VI.

L'enquête faite en France et dont on trouvera ailleurs les détails, prouve que c'est aussi à la hauteur de Vallorbe, dans la région comprise entre la frontière et le petit lac de Joux, que se trouvent les localités les plus

(1) Séance du 12 juillet 1926.

éprouvées. A vrai dire le degré ne paraît pas avoir dépassé le chiffre V en général, VI dans les points les plus voisins de Vallorbe, soit aux Hôpitaux-Neufs et aux Fourgs.

Ces résultats, qui concordent tout à fait avec ceux de l'enquête Suisse, montrent que l'épicentre se trouve dans la région comprise au sud du lac de Neuchâtel et à l'est du lac de Joux. Le terrain y est constitué, d'après la carte géologique, par diverses et longues couches vallonnées tertiaires, orientées de SW-NE. Il semble que la secousse s'est fait particulièrement sentir dans la direction de ces couches successives, car on retrouve le degré V dans la direction NE, parallèlement au lac de Neuchâtel, avec un renforcement très net au-dessus de la Cluse du Doubs, au SW du Jura Alsacien, dans la direction Mormont (Suisse) et Beaucourt-Delle (France), où semble s'être produite une sorte de phénomène de résonance.

Le mouvement s'est propagé très loin en France, où il s'est accusé dans les vallées du Doubs, du Rhin, de la Moselle, de la Saône et même de la Marne, avec le degré III.

L'épicentre se trouvant dans la région disloquée du Jura où les terrains ont dû subir un tassement très ancien, il paraît peu probable que de tels mouvements tectoniques puissent prendre actuellement une très grande amplitude.

Le 21 juillet 1925. C'est surtout encore en territoire Suisse, aux environs de Genève, que ce séisme a été ressenti; l'Observatoire l'a enregistré à $13^h 2^m$; la direction était NS. Bien que notre enquête ait porté en France sur 38 communes des départements de la Haute-Savoie, de l'Ain et du Jura, nous n'avons obtenu de réponse positive certaine que d'un très petit nombre de localités de l'Ain et du Jura. La secousse s'est pourtant propagée jusqu'à Annecy où elle a été perçue verticalement en pleine ville et suivie d'une réplique observée à $14^h 30^m$, plus faible et où le mouvement fut surtout horizontal.

Région du Centre. — Le 26 septembre, $5^h 05^m$, séisme dont les effets se sont fait sentir dans plus de 12 départements; épicentre : région de Châteaumeillant (Cher).

Le 3 décembre, $18^h 28^m 54^s$, séisme s'étendant aussi à plusieurs départements; épicentre dans la Creuse, région de Pontarion, Vidaillat, Saint-Julien-la-Brégère.

Le 9 décembre, $23^h 40^m$, secousse dans la haute vallée de l'Indre, région de la Châtre.

Ces trois derniers séismes ont donné lieu à une Communication antérieure [1].

En dehors des secousses précédentes nettement caractérisées, quelques autres, très faibles, ont été ressenties au cours de l'année à Saint-Auban, arrondissement de Grasse (Alpes-Maritimes).

Il faut noter aussi une secousse annoncée par la presse le 8 janvier à 3^h, à Murat (Cantal), dont nous n'avons pas eu confirmation officielle.

De Briantes (arrondissement de la Châtre) on signale aussi de faibles secousses les 29 et 31 décembre 1925.

Enfin de Châteaumeillant (Cher), déjà bien éprouvé en septembre, on indique de fort nombreuses petites secousses plus faibles, le 4 décembre à $13^h 10^m$, $16^h 15^m$ et une trentaine du 26 décembre à janvier 1926.

Il semble donc que cette région ait été, au cours de 1925, la plus instable et qu'elle ait été le nœud de réajustements opérés sur les contreforts NW du Plateau Central.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Les hommes fossiles de la Denise : le frontal masculin, dit Frontal Aymard du Musée Crozatier, au Puy (Haute-Loire).* Note [2] de M. **Lucien Mayet**, transmise par M. Ch. Depéret.

La grande ancienneté des ossements humains provenant des sédiments du cratère-lac antemonastirien de la Denise, a été démontrée et géologiquement établie par M. Ch. Depéret [3]. Le 10 mai dernier [4], j'ai indiqué que ces débris squelettiques étaient de trois individus de petite taille, dolichocéphales, représentant une mutation quaternaire du rameau de l'*Homo sapiens*. Deux pièces ont un intérêt capital : un frontal d'homme âgé de 35 à 45 ans, dit frontal Aymard, et un frontal de toute jeune femme dit frontal Pichot-Dumazel. Ce dernier sera étudié dans une Note ultérieure.

Le frontal Aymard est réduit à sa moitié sus-orbitaire. Elle a comme diamètres : frontal minimum, 97^{mm}; interorbitaire, 26^{mm}; biorbitaire

---

(1) J. Lacoste, *Séismes observés au centre de la France en* 1925 (*Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1288-1289).

(2) Séance du 12 juillet 1926.

(3) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 358.

(4) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1232.

externe, 104^{mm}. Son épaisseur maxima ne dépasse pas 12^{mm}. La courbe frontale amorcée au-dessus de la région glabellaire indique un crâne bas (platycéphale) mais non un front fuyant. Ces caractères sont tout à fait dans la norme de l'*Homo sapiens*.

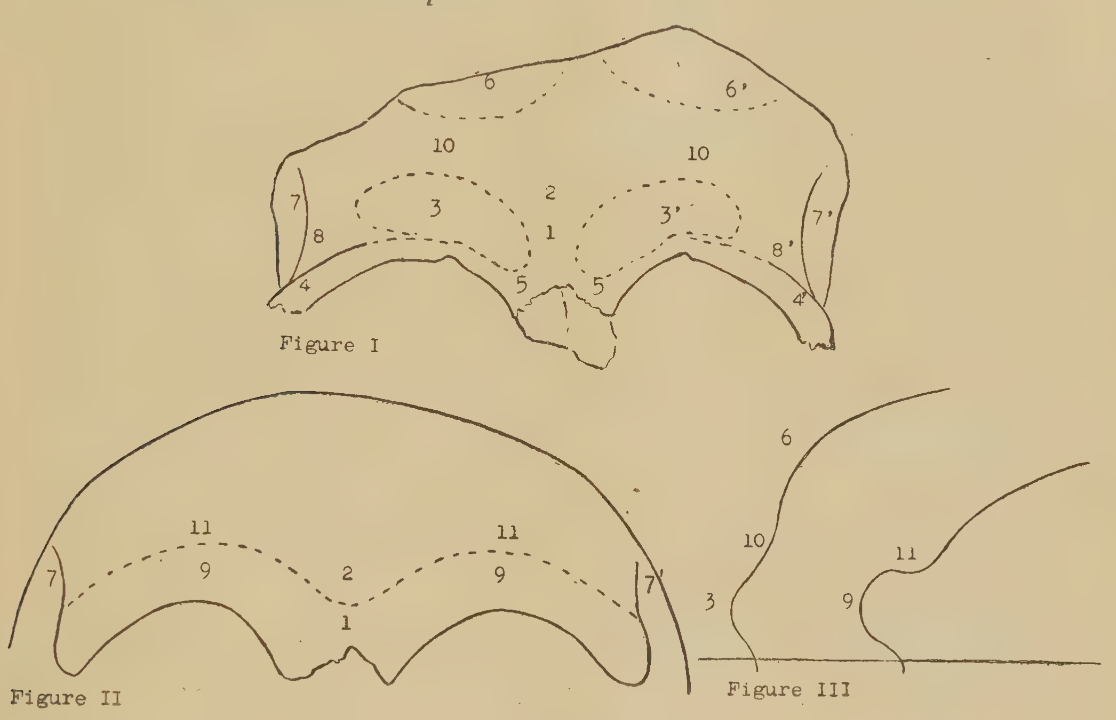


Fig. I. — Frontal Aymard.
Fig. II. — Frontal de l'Homme fossile de la Chapelle-anx-Saints (*H. neanderthalensis*).
Fig. III. — Coupe sagittale des deux pièces précédentes, passant un peu en dedans de l'échancrure sus-orbitaire. 2/3 gr. nat.

1, glabelle ; 2, fossette supraglabellaire ; 3, 3', arcs sourciliers ; 4, 4', bord supéro-externe de l'orbite ; 5, marge sus-orbitaire ; 6, 6', bosses frontales ; 7, 7', crêtes latérales du frontal ; 8, 8' triangle supraorbitaire ; 9, torus supraorbitalis ; 10, dépression suprasourcilière ; 11, sillon supraorbitaire.

La glabelle se présente massive, proéminente, largement modelée avec dentelures persistantes de la synostose métopique.

De chaque côté de la *fossette supraglabellaire*, existe une double saillie osseuse constituée par un fort développement de l'*arc sourcilier* droit et de l'arc sourcilier gauche, qui sont surélevés dans toute leur portion interne, répondant au sinus frontal. En haut, cet épais renflement de la table externe de l'os se relie à la partie inférieure de la bosse frontale correspondante par une courbe d'assez grand rayon (env. 65^{mm}). En bas et en dedans, il aboutit au bord supéro-interne de l'orbite par une *zone* ou *marge sus-orbitaire* de

faible étendue. En bas et en dehors, il se relie au bord supéro-externe de l'orbite, qui, de l'échancrure sus-orbitaire à l'apophyse orbitaire externe, se présente sous forme d'un cordon épais, arrondi, large de 6 à 8^{mm}. Entre ce bord supéro-externe de l'orbite, l'extrémité externe du renflement sourcilier précité et la crête latérale du frontal, se trouve délimité un petit *triangle supraorbitaire* dont le côté inférieur mesure presque 20^{mm}.

Il y a dans ce dispositif morphologique quelque chose de très différent de ce qui se voit chez l'*Homo neanderthalensis*. Là, c'est un énorme bourrelet épais de plus de 2^{cm}, constitué par toute la région sus-orbitaire unie à la glabelle, projeté en auvent, séparé du reste du front par un profond sillon supraorbitaire. Il en résulte un effacement complet de la marge sus-orbitaire et la disparition du triangle supraorbitaire. Seul, un examen un peu superficiel a pu faire qualifier de néanderthaloïde le « frontal Aymard ». Il n'en présente pas moins une morphologie assez particulière, que l'on peut retrouver plus ou moins ébauchée sur nombre de crânes actuels, mais qui n'existe vraiment bien développée et très répandue que chez les Australiens (¹).

Conclusions. — Le frontal masculin de la Denise, du type *Homo sapiens* le plus net, offre un ensemble de caractères archaïques de la région sus-orbitaire dont la survivance ne se retrouve guère que chez les plus primitifs des hommes actuels, les Australiens.

La morphologie osseuse est ici en étroite corrélation avec l'ancienneté géologique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le rôle physiologique des tannins.* Note (²) de M. **Michel-Durand**, présentée par M. Molliard.

Les résultats des recherches relatives au rôle physiologique des tannins n'autorisent aucune conclusion ferme ; j'ai pensé qu'il y avait intérêt à reprendre la question après avoir établi qu'on pouvait distinguer dans les tissus deux sortes de tannins. les tannins entraînés par l'acétone et les tannins qui, échappant à l'action de ce solvant, sont dissous par l'eau.

(¹) Cunningham, *The Evolution of the Eyebrow Region of the Forehead with special Reference to the excessive supraorbital Development in the Neanderthal Race* (*Trans. R. Soc. Edinburgh*, 46, 1909, p. 283).

(²) Séance [illegible]

Les glands du chêne déjà étudiés par Schell et par Lloyd au point de vue histochimique ont été choisis comme matériel de recherches.

Des glands de *Quercus pedunculata* sont récoltés, les embryons sont isolés, débarrassés de leurs enveloppes. Sur chaque embryon on prélève un demi-cotylédon dans le sens de la longueur en ayant soin de ne pas blesser la plantule; ce fragment de cotylédon est pesé, les tannins et les sucres y sont dosés suivant la technique déjà exposée dans une précédente Note (1). Connaissant le poids du tissu embryonnaire on détermine la composition initiale de l'embryon. Des expériences préliminaires ont montré que la composition chimique des cotylédons est sensiblement homogène en ce qui concerne les tannins et les hydrates de carbone solubles. A ce point de vue la faible masse de la plantule par rapport à celle des cotylédons permet de considérer sa présence comme négligeable. Des embryons ainsi traités sont mis à germer dans l'obscurité sur sable lavé. Chez les plantes ainsi obtenues les analyses ont porté séparément sur les tannins et les sucres des racines, des tiges et feuilles, des cotylédons. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Variations des tannins et des hydrates de carbone au cours de la germination.

	Tannins en milligrammes.			Hydrates de carbone en milligrammes.	
	Solubles dans l'acétone.	Solubles dans l'eau.	au total.	Solubles dans l'acétone.	insolubles.
Embryon initial	76.	76.	152.	44.	1510.
Plante entière (tige de 3^{cm} de long)	+54	+15	+ 69	+ 90	— 185
Cotylédons seuls	+34	+ 4	+ 38	+ 61	— 250
Embryon initial	64.	84	148.	72.	1574.
Plante entière (tige de 23^{cm} de long)	+38	+64	+102	+113	—1024
Cotylédons seuls	— 8	+ 4	— 4	+ 82	—1274
Embryon initial	79.	70	149.	90.	1008.
Plante entière (tige de 50^{cm} de long)	—53	+80	+ 27	+ 6	— 694
Cotylédons seuls	—75	+25	— 50	— 74	— 883
Embryon initial	95.	74	169.	136.	1508.
Plante entière (tige de 70^{cm} de long)	—45	+79	+ 34	— 86	—1225
Cotylédons seuls	—89	+28	— 61	—124	—1427

Le poids des embryons varie entre $2^{g},6$ à $2^{g},8$.

(1) E. Michel-Durand, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 586.

On voit d'après ces résultats que :

1° Les tannins totaux sont élaborés dans l'obscurité par les jeunes plantes disposant de réserves nutritives abondantes pendant les premiers jours du développement, ce qui confirme les résultats déjà exposés à ce sujet dans une note antérieure ([1]).

2° Dès que ces réserves et en particulier l'amidon viennent à manquer les tannins diminuent mais ils restent jusqu'à la fin en quantité supérieure à la masse initiale.

3° Si on considère la totalité des tannins dans les cotylédons seuls on voit que ces substances s'accumulent dans ces organes dès les premiers stades de la germination au moment de l'utilisation intensive des réserves; ils diminuent ensuite jusqu'à la fin de la végétation ce qui se traduit en définitive par la disparition d'une quantité appréciable de ces corps.

4° Il existe un parallélisme frappant dans les cotylédons entre l'évolution des tannins solubles dans l'acétone et celle des sucres à petite molécule, ces deux sortes de substances s'accumulent au début puis disparaissent presque en totalité lors de l'épuisement des réserves.

5° Les tannins solubles dans l'eau paraissent rester en même quantité pendant les premiers stades du développement; ils s'accumulent dans les cotylédons surtout à partir du moment où l'amidon vient à manquer; à ce moment en effet la réaction à l'iode est négative.

Il ne paraît pas encore possible d'expliquer les variations éprouvées par les tannins solubles dans l'eau. Quant aux tannins solubles dans l'acétone ils paraissent se comporter comme les sucres à petite molécule et semblent correspondre aux tannins plastiques de Lloyd et de van Visselingh.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur une méthode chimique pour déterminer les exigences en acide phosphorique des sols agricoles.* Note ([2]) de M. **Antonin Němec**, présentée par M. A. Th. Schloesing.

Le moyen le plus sûr de déterminer les exigences d'un sol agricole en engrais consiste à faire des expériences méthodiques de culture en plein champ. Mais cette méthode, quoique la plus exacte, est coûteuse et d'une longue durée. On a tâché de la remplacer par l'analyse chimique de la terre à l'aide d'acides plus ou moins concentrés; mais les résultats de cette sorte

([1]) Michel-Durand, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 1171.

([2]) Séance du 19 juillet 1926.

d'analyse ont été plus ou moins incertains. Dans ces derniers temps, Neubauer et Mitscherlich ont essayé de résoudre le problème avec plus de succès par voie biologique, en se servant soit d'une expérience de végétation de courte durée associée à l'analyse chimique de plantes poussées sur le sol à examiner, soit d'expériences précises de culture en pots.

En étudiant la richesse en matières minérales de divers sols agricoles, sur lesquels *l'Union des Stations de recherches Agronomiques en Tchécoslovaquie* a exécuté des essais exacts en plein champ, j'ai tenté de me rendre compte de la quantité d'acide phosphorique présente dans le sol sous forme soluble dans l'eau. Dans ce but, j'ai appliqué une méthode colorimétrique très sensible, qui permet de déterminer des quantités minimes d'acide phosphorique avec une précision extrême. Cette méthode est basée sur la réduction de l'acide phosphomolybdique à l'aide de l'hydroquinone en milieu acide et sur la formation d'une coloration bleue après traitement avec une solution de sulfite de sodium en milieu alcalin. La présence d'une quantité de $0^{mg},005$ de phosphore provoque une coloration nettement bleue dans un volume de 100^{cm^3} du liquide examiné. Dans mes expériences, j'ai opéré sur 30^{cm^3} de la solution obtenue par l'action de 100^{cm^3} d'eau distillée sur 30^{g} du sol, desséchés à l'air libre (durée de contact d'une demi-heure).

Les résultats de mes analyses, comparés à l'augmentation de récolte due dans les essais en plein champ à l'application de superphosphate (50^{kg} P^2O^5 pour 1^{ha}), sont réunis dans les Tableaux suivants :

Lieu de l'essai.	Augmentation du rendement par l'action du P^2O^5 (qx p. 1^{ha}).	Effet global de la fumure phosphatée.	Teneur du sol en acide phosphorique soluble dans l'eau dist. (P^2O^5 en mg. p. 1^{kg} de terre).
	Betterave sucrière.		
Roudnice	3,0 ± 8,48 (1)	0	69,80
Smirice	1,1 ± 12,07	0	54,46
Unhost	6,7 ± 5,82	0	45,82
Veself en Moravie	—10,1 ± 22,10	0	43,81
Prestavlky	15,0 ± 38,6	0	39,66
Bilovice	37,3 ± 21,2	+	34,83
Karlov-Zdanice	42,6 ± 14,9	+	30,60
Zvolenèves	18,5 ± 7,74	+	22,49
Podebrady	19,8 ± 6,10	+	18,87
Zelatovice	19,25 ± 13,14	+	11,86

(1) Les nombres précédés du signe ± indiquent les erreurs probables des expériences en plein champ. Chaque essai a été répété sur quatre parcelles.

Lieu de l'essai.	Augmentation du rendement par l'action du P^2O^5 (qx p. 1^{ha}).	Effet global de la fumure phosphatée.	Teneur du sol acide phosphorique soluble dans l'eau dist. (P^2O^5 en mg. p. 1^{kg} de terre).
	Orge.		
Chrudim	1,57 ± 2,122	0	46,01
Kolec	0,50 ± 1,04	0	30,57
Mansko-Holesov	−1,09 ± 1,56	0	24,12
Zabeice	4,1 ± 1,5	+	21,48
Plzen	1,1 ± 0,12	+	18,73

D'après les résultats que j'ai obtenus dans plus de 50 cas jusqu'à présent avec diverses cultures agricoles, on voit que *les sols présentant une teneur en acide phosphorique soluble dans l'eau supérieure à* 35^{mg} P^2O^5 *par kilogramme de terre desséchée à l'air libre, ne sont guère sensibles à l'addition des engrais phosphatés, si l'on cultive la betterave à sucre. Cette quantité peut être considérée comme valeur limite indiquant ce qu'exigent les sols agricoles en fumure phosphatée pour le développement favorable de la betterave sucrière, limite au-dessous de laquelle on peut pressentir l'utilité de l'apport des engrais phosphatés à la dose de* 50^{kg} P^2O^5 *sur* 1 *hectare*. Pour l'orge, la limite de la teneur en P^2O^5 baisse à 22^{mg}, pour la pomme de terre [1] et pour les prairies jusqu'à 19^{mg} par kilogramme de terre. La limite mentionnée pour l'avoine est représentée par la valeur la plus basse (15^{mg} P^2O^5 dans 1^{kg} de terre).

Il serait prématuré d'attendre de ce procédé chimique la détermination des doses d'engrais à employer, parce que l'activité de la dissolution des réserves phosphatées par l'action des racines de diverses cultures montre des différences notables. Néanmoins, *comme méthode indicatrice, très simple et très rapide*, déterminant la quantité d'acide phosphorique immédiatement assimilable, elle pourra être appelée à rendre service en vue de l'emploi économique des engrais phosphatés dans la pratique agricole.

---

(1) Němec Antonin, *Bulletin de l'Académie Masaryk de Travail* (*Sbornik Masarykovy Academie Pràce*), I, 1926, p. 57, Prague.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Influence de l'acide carbonique sur le sperme d'Oursin, en fonction de la masse.* Note [1] de Mme **Anna Drzewina** et M. **Georges Bohn**, présentée par M. E.-L. Bouvier.

La survie de divers organismes aquatiques dans des milieux nocifs est, comme nous l'avons montré, fonction de la masse des animaux dans un volume de liquide donné. La résistance du sperme n'est qu'un cas particulier de ce phénomène assez général. Il y a déjà longtemps qu'on a remarqué que le sperme survit plus longtemps s'il est plus concentré. Dans un important Mémoire sur ce sujet, Ed. J. Cohn [1] cherche à établir que cette résistance accrue est due à l'acide carbonique qui, émis en plus grande quantité par le sperme concentré, inhibe l'activité des spermatozoïdes et retarde ainsi leur mort. Que l'acide carbonique joue un rôle, cela n'est pas douteux, mais il n'est certainement pas le seul facteur en jeu, comme semblent le prouver les expériences suivantes, effectuées au laboratoire de Concarneau, pendant les étés 1923 et 1925, sur le *Strongylocentrotus lividus* et l'*Echinus miliaris*.

Dans une série de petits tubes de verre de 2^{cm} de diamètre, contenant chacun 6^{cm^3} d'une dilution plus ou moins concentrée de sperme (au $\frac{1}{100}$, au $\frac{1}{200}$, au $\frac{1}{400}$, au $\frac{1}{800}$, au $\frac{1}{1000}$, au $\frac{1}{5000}$), on fait barboter de l'acide carbonique jusqu'à saturation. Avec le sperme ainsi saturé de CO^2, on féconde, immédiatement ou après 20 minutes, 40 minutes, 1 heure, des œufs placés dans des verres de montre en 2^{cm^3} d'eau. Or, bien que la proportion d'acide carbonique soit la même pour toutes les dilutions du sperme, on observe des effets très différents suivant que le sperme est dilué au $\frac{1}{100}$, ou au $\frac{1}{1000}$, ou davantage.

Avec le sperme au $\frac{1}{100}$, CO^2 à saturation ne réussit pas à paralyser les mouvements des spermatozoïdes : ceux-ci, mis en présence des œufs, se groupent autour d'eux plus ou moins rapidement en dessinant de belles auréoles. Fait curieux : aucune membrane de fécondation ne se forme. Les œufs ne s'en développent pas moins, mais leur segmentation est plus ou moins irrégulière et les larves qu'ils donnent se cytolysent facilement.

Dans le cas du sperme plus dilué, au contraire, les spermatozoïdes, mis

---

(1) Séance du 19 juillet 1926.

(2) Ed. J. Cohn, *Studies in the Physiology of Spermatozoa* (*Biological Bulletin* **34**, 1918, p. 167 à 218).

au contact des œufs restent paralysés parfois pendant une demi-heure; ensuite seulement il parviennent à féconder les œufs, qui s'entourent de belles membranes et donnent des larves bien constituées et robustes. Résultat paradoxal en apparence : c'est dans le cas où le sperme paraît le plus éprouvé par l'agent toxique (paralysie prolongée) qu'on obtient les développements les meilleurs. En réalité, CO^2 détermine toujours sur le spermatozoïde une crise; mais, dans le premier cas, la fécondation a lieu pendant la crise; dans le second cas, elle a lieu après.

Si on laisse séjourner le sperme, de 20 minutes à 1 heure, dans l'eau maintenue saturée d'acide carbonique, le contraste entre les spermes concentré et dilué persiste, mais il est inversé en quelque sorte. Le sperme concentré se remet petit à petit et donne au fur et à mesure toujours plus de belles membranes et des développements parfaits. Le sperme dilué, au contraire, dans les mêmes conditions, perd de plus en plus son pouvoir fécondant.

Nous avons répété les expériences précédentes avec une dose de CO^2 moitié moindre, et nous avons obtenu des résultats analogues, moins accusés.

Pour expliquer le contraste si frappant entre sperme concentré et sperme dilué, il n'est guère possible d'admettre l'épuisement plus rapide de la substance toxique dans le premier cas, puisqu'on remplace à mesure l'anhydride carbonique qui pourrait être absorbé. L'explication de Cohn ne s'applique évidemment pas non plus.

Nous avons recherché aussi l'action de l'acide carbonique sur les œufs : ceux-ci y sont très sensibles. Dans l'eau saturée par CO^2, ils perdent presque immédiatement la faculté d'attirer les spermatozoïdes, et peu après celle de se développer.

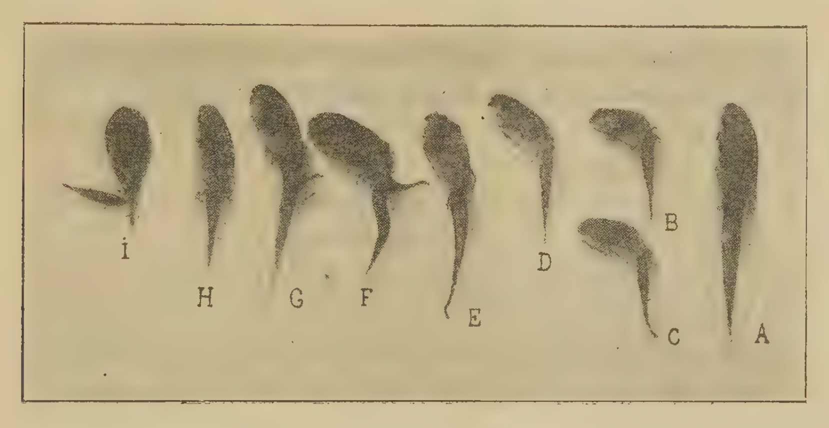
BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Faits expérimentaux relatifs à l'harmonie de croissance chez les larves d'Anoures.* Note [1] de M. **Max Aron**, présentée par M. Widal.

Quand on pratique, chez une très jeune larve de *R. temporaria* ou *esculenta*, la section des organes axiaux, en avant du bourgeon caudal, on remarque que la queue croît moins rapidement que chez les témoins, avec

(1) Séance du 12 juillet 1926.

une vitesse qui se montre sensiblement égale à celle d'une queue complètement excisée ([1]). Une fois atteinte la longueur maximum que cette dernière est capable d'acquérir (4^{mm} chez *R. esculenta*, un peu davantage chez *R. temporaria*), le développement se ralentit encore considérablement. A 18°, il demeure pratiquement nul; à des températures plus élevées, il s'accélère quelque peu, quoique toujours fort inférieur à la normale. Comme la vascularisation de la queue s'installe en son temps et que sa nutrition est parfaitement assurée, les facteurs humoraux ne sauraient être mis en cause dans les phénomènes observés. Ce qui règle la vitesse d'accroissement dans les conditions habituelles, c'est donc une certaine influence transmise d'avant en arrière, le long des organes axiaux.

Par la suite, chez les larves opérées, deux éventualités sont susceptibles d'intervenir en ce qui concerne le développement du tronc :



Larves de *Rana esculenta* issues d'une même ponte et conservées dans le même récipient (eau à 25°). Opérées le 26 mai, au stade de 3^{mm} de longueur totale. Photographie prise le 5 juin. Grossissement : × 2.

A, témoin normal; B, C, D, section axiale en avant du bourgeon caudal : pas de réparation consécutive; E, F, G, même opération : réparation consécutive; H, section totale du bourgeon caudal : régénération; I, section axiale en avant du bourgeon caudal : rejet latéral de la queue et régénération.

Dans un certain nombre de cas, la section des organes axiaux a été assez profonde pour provoquer le rejet de la queue sur le côté, et pour permettre ainsi un processus de régénération à partir du bout central, comme si l'on avait pratiqué l'ablation complète du bourgeon caudal. La queue initiale se comporte alors comme un greffon inséré sur la queue néoformée, en présentant les modalités atypiques d'accroissement dont j'ai fait état

([1]) Communication au Congrès des Anatomistes, Liège, 29-31 mars 1926.

ci-dessus. Dans ces conditions, le développement du tronc se poursuit normalement ou avec un léger retard par rapport aux témoins (*fig.* I), comme chez des larves à queue complètement enlevée (*fig.* H).

Dans d'autres cas au contraire, après section axiale, la queue reste en place (*fig.* B, C, D). On observe alors constamment que le tronc s'arrête dans son accroissement, de même que la queue, ou bien grandit très lentement.

Or une seule différence oppose l'un à l'autre ces deux groupes de résultats : dans le premier il est permis à la régénération de se produire; dans le second elle est empêchée, sans doute par le maintien, en sa situation normale, de la queue axialement isolée.

Je me crois autorisé à conclure de ces divers faits :

1° *Une certaine influence, propagée d'avant en arrière, le long des organes axiaux, est indispensable à assurer une vitesse de développement normale de la queue.* Si le tronc poursuit régulièrement sa croissance (ce qui n'arrive, nous l'avons vu, que dans le cas de régénération de la queue) le développement de la queue, séparée de ses connexions axiales, n'est plus en harmonie avec celui du reste de l'organisme.

2° Réciproquement *le développement normal ou la régénération de la queue se montrent indispensables à l'accroissement du tronc.*

On peut se demander si, dans les cas où la queue, séparée de ses connexions axiales, demeure en place, l'arrêt ou l'extrême ralentissement de croissance du tronc ne reconnaissent pas des causes d'ordre nutritif. J'ai envisagé avec soin cette cause d'erreur, et je l'ai rejetée pour les raisons ci-après. Les phénomènes que j'ai décrits se manifestent déjà nettement bien avant l'épuisement des réserves, alors que les larves nagent à peine et et ne mangent pas. Plus tard, il est facile de s'assurer que la nutrition s'effectue en d'excellentes conditions. Enfin, à quelque stade que ce soit, si la coaptation se réalise entre le bout périphérique et le bout central des organes axiaux, aussitôt la croissance de la queue se déclenche de nouveau avec une vitesse normale, accompagnée d'un accroissement correspondant du tronc (*fig.* E, F, G) [1].

---

[1] Il existe des cas particuliers, sur lesquels je ne puis m'étendre ici, et dans lesquels, malgré la coaptation, le tronc ne peut croître, en raison de certaines malformations. Mais alors la queue ne s'allonge pas davantage : l'harmonie demeure respectée.

PHOTOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparative de la fluorescence de quelques porphyrines naturelles et artificielles.* Note de MM. **Charles Dhéré** et **Elphège Bois**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étendu aux porphyrines *naturelles* et à plusieurs porphyrines *artificielles* les déterminations spectrographiques effectuées sur l'hématoporphyrine par Dhéré et ses collaborateurs (1).

Les échantillons utilisés (2) ont été mis à notre disposition par M. le professeur Hans Fischer (de Munich), dont les belles recherches dans ce domaine sont bien connues. Le Tableau suivant contient les résultats (λ en μμ) fournis par des solutions (au $\frac{1}{50000}$ environ) dans la pyridine (qualité *puriss.*, de Merck) :

	Premier maximum.	Deuxième maximum.	Troisième maximum.	Bande forte. Limites.	Bande forte. Axe.
			Porphyrines naturelles.		
Protoporphyrine.....	706-696	689-677	669-657	**649,3-618,5**	**633,9**
Uroporphyrine.......	696-688	678-669	660-651	**638,5-615,4**	**626,9**
Coproporphyrine.....	696-686	677-666	657-646	**638,5-610,3**	**624,4**
			Porphyrines artificielles.		
Hématoporphyrine....	696-686	678-668	6596-49	**641,1-613,3**	**627,2**
Mésoporphyrine......	694-684	677-666	656-646	**639,8-608,3**	**624,0**
Étioporphyrine.......	693-684	677-668	656-645	**637,1-610,3**	**623,7**
Isoétioporphyrine.....	693-683	677-666	656-646	**637,1-610,3**	**623,7**

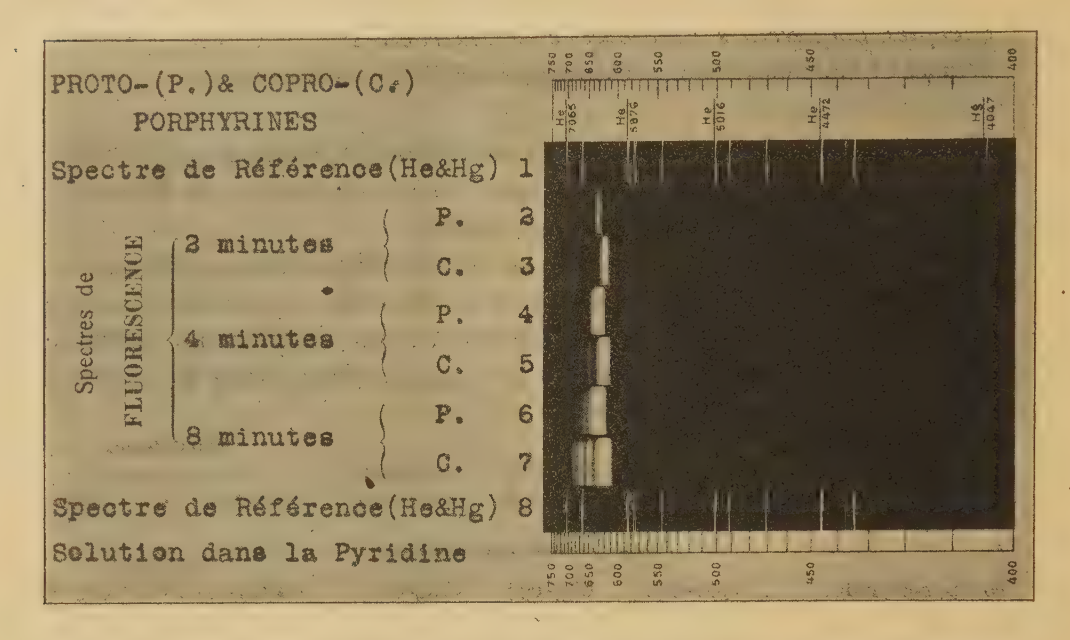
Voici, de plus, la reproduction des spectres de fluorescence de la *protoporphyrine*, identique à l'ooporphyrine (qu'on obtient aussi comme dérivé de l'hémochromogène) et de la *coproporphyrine*. Ce sont là les *deux principales porphyrines naturelles*, l'uroporphyrine provenant de la coproporphyrine par carboxylation secondaire, d'après Hans Fischer.

Toutes les porphyrines étudiées présentent, dans la pyridine, un *spectre*

(1) Cf. Ch. Dhéré, A. Schneider et Th. van der Bom, *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 351. Nos conditions opératoires ont été les mêmes que celles indiquées dans cette Note, sauf que nous avons toujours utilisé des plaques Ilford *Special Panchromatic*.

(2) A la seule exception de l'hématoporphyrine (préparation personnelle). Nous possédons en tout plus de 50 clichés comprenant, chacun, 5 ou 6 spectres de fluorescence.

cannelé à quatre bandes, même l'étioporphyrine (non oxygénée) *qu'on peut préparer aussi bien à partir de la chlorophylle que de l'hémoglobine* [1].



C'est avec la protoporphyrine que la structure cannelée est la moins marquée; elle est au contraire très accusée avec la coproporphyrine, comme on le voit sur la figure (non retouchée). Pour ces deux porphyrines, l'écart des axes est en outre relativement considérable.

Nous avons examiné de plus les fluorescences en solutions acides (HCl $2n$) et alcalines ($NH^4OH\,n$). En *solutions acides*, toutes les porphyrines présentent le spectre de fluorescence, d'un type très différent, déjà décrit par Dhéré et ses collaborateurs; mais naturellement avec des écarts notables dans la position des bandes. Pour quelques-unes de ces porphyrines, la détermination des spectres de fluorescence en *solutions alcalines* a été rendue très difficile ou même impossible par la faible solubilité : tel a été le cas avec la protoporphyrine, la mésoporphyrine et les étioporphyrines. Les spectres qu'on a réussi à photographier sont, d'ailleurs, plus ou moins analogues à ceux offerts par les solutions dans la pyridine.

En 1911, Dhéré et Sobolewski [2] ont signalé que la lumière fluorescente émise par l'hématoporphyrine est plus rouge (et moins orangée) en solution alcaline qu'en solu-

---

[1] L'étioporphyrine et l'isoétioporphyrine que nous avons employées étaient des *produits synthétiques* (cf. Hans Fischer, Halbig et Klarer, *Liebigs Annalen*, **448**, 24 juin 1926, p. 178 et 193).

[2] *Comptes rendus Soc. Biol.*, **63**, 1911 (I), p. 511.

tion acide. Ce fait a été utilisé depuis en médecine légale (Heller, Golonsko). Nous avons constaté, avec notre série de porphyrines naturelles et artificielles, que ce changement de couleur en fonction du pH est général (¹).

Les spectres de fluorescence des éthers que forment par méthylation ces porphyrines (à l'exception des étioporphyrines) ont été photographiés en solution dans le chloroforme. La structure cannelée (quatre bandes) est généralement très nette. Le spectre de fluorescence de la protoporphyrine méthylée (*Protoporphyrin-methyl-ester*) est seul bien à part; il est constitué par trois bandes : la première forte, la seconde large et faible, la troisième (la moins réfrangible) faible et étroite.

MICROBIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de l'agglutination* (*à propos du* Br. melitensis). Note de M. **Béguet**, présentée par M. Roux.

En étudiant les conditions d'agglutinabilité de 52 souches du genre *Brucella* (*Br. melitensis* et *Br. abortus*), sous l'influence de la chaleur en eau physiologique (phénomène de Burnet), des acides, des bases, des sérums non spécifiques, et des sérums spécifiques, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

L'*agglutination non spécifique* des *Brucella* est due à la floculation de substances péri- et interbactériennes, floculation qui agit sur les corps microbiens comme la floculation de l'albumine agit sur les corps en suspension dans le collage des vins.

On peut débarrasser une suspension de *Brucella* de la substance qui donne l'agglutinabilité par la chaleur en eau physiologique, par les acides et par les sérums non spécifiques, en la filtrant sur noir animal (²), et d'autre part on peut fixer cette substance sur les corps microbiens qui ne l'ont pas ou qui l'ont perdue, en les mettant en suspension dans le liquide clair provenant de la centrifugation de la suspension en eau distillée d'une *Brucella* très agglutinable par la chaleur, liquide clair concentré au préalable par évaporation dans le vide et ramené ensuite au taux de l'eau physiologique (à 7,5 pour 100) par addition de chlorure de sodium. Le liquide clair ainsi obtenu flocule lui-même par la chaleur, les acides, les bases et les sérums non spécifiques.

Une suspension débarrassée par le noir animal de cette substance devient plus agglutinable par les sérums spécifiques. Inversement, si l'on ajoute

---

(¹) Avec la protoporphyrine, la solution ammoniacale peut perdre rapidement sa fluorescence et prendre un aspect colloïdal. Avec les étioporphyrines, la solution ne pouvant pas être obtenue directement dans l'ammoniaque, on ajoutait un excès convenable d'ammoniaque à une solution acide.

(²) Il reste une substance agglutinable par les bases.

cette substance à une suspension très agglutinable par les sérums spécifiques, cette agglutinabilité spécifique se trouve diminuée.

Les substances qui donnent l'agglutinabilité non spécifique sont normalement adsorbées pour leur plus grande partie sur les corps bactériens et il n'en reste qu'une faible proportion dans le liquide après centrifugation. Elles se trouvent en quantités variables suivant les souches. Elles semblent être communes à de nombreuses espèces microbiennes.

L'*agglutination spécifique* paraît résulter de la floculation d'une substance propre au genre *Brucella*, substance purement bactérienne qui, chaque fois qu'on met le microbe en suspension, passerait en partie dans le liquide à la faveur d'un équilibre de membrane.

En effet on peut, à la condition de se débarrasser par adsorption sur noir animal de la substance empêchante qui donne l'agglutinabilité non spécifique, obtenir, par la technique indiquée plus haut, un liquide clair concentré qui flocule sous l'action des sérums spécifiques et présente ainsi le phénomène de Kraus renforcé. Mais le pouvoir adsorbant du noir animal étant sensiblement le même pour les corps bactériens eux-mêmes que pour la substance donnant l'agglutinabilité spécifique, nous n'avons pu réaliser les expériences de suppression et de transfert, comme pour l'agglutinabilité non spécifique.

Néanmoins nous avons pu voir que l'agglutination spécifique est soumise aux mêmes conditions que l'agglutination non spécifique, qui répondent aux *lois générales de la stabilité des solutions colloïdales*.

1° *La concentration.* — La floculation et par suite l'agglutination sont d'autant plus importantes que la proportion de la substance floculable est plus grande. La viscosité augmente dans les concentrations très poussées et la floculation devient spontanée peu avant la dessiccation.

2° *La température.* — Le phénomène est d'autant plus marqué que la température est plus élevée, sauf dans le cas où la cause déterminante est thermolabile (sérums non spécifiques).

3° *L'ionisation du liquide intermicellaire.* — Le phénomène ne peut se produire qu'en présence d'une certaine ionisation du liquide de la suspension (sels neutres, traces d'acides ou de bases). Il est empêché à la température ordinaire, pour l'agglutination non spécifique, et à partir de 50° pour l'agglutination spécifique, par la seule présence du formol à la dose de 1 pour 100, qui baisse l'ionisation des liquides, surtout quand on élève la température.

Ces résultats permettent de concilier la conception de Ch. Nicolle qui mettait à la base du phénomène de l'agglutination une substance issue du

microbe et restant pour la plus grande partie au niveau de la membrane, et l'hypothèse de J. Bordet qui faisait de l'agglutination une modification dans les attractions moléculaires réunissant les éléments entre eux ou avec le liquide ambiant.

Le phénomène se trouve compliqué par la présence d'au moins deux substances floculables différentes.

THÉRAPEUTIQUE. — *Action comparative du stovarsolate et du chlorhydrate de quinine dans la fièvre quarte paludéenne.* Note de M. **R. Boyé**, présentée par M. Roux.

On sait quelle action remarquable possède l'arsenic, et en particulier l'acide oxyaminophénylarsinique sur une des trois formes du paludisme, la fièvre tierce à *Plasmodium vivax*. On sait également que ce corps reste inactif sur les *Plasmodium malariæ* et *præcox*.

Il était intéressant de rechercher si l'association de l'arsenic et de la quinine ne possédait pas sur ces deux parasites une action plus forte que l'une et l'autre de ces substances employées seules.

Nous nous sommes adressés au *P. malariæ* existant sur des paralytiques généraux.

Les produits employés se composaient d'oxyamino-phénylarsinate ou plus simplement de stovarsolate de quinine, préparé par MM. Fourneau et Trefouel, renfermant 54,9 pour 100 de quinine base. Le sel de quinine utilisé comme témoin était du chlorhydrate à 82 pour 100 de quinine base.

Nous avons choisi des malades dont le sang renfermait une quantité approximativement égale de parasites. Ceux-ci étaient comptés sur goutte épaisse et sur quarante champs choisis dans des parties d'épaisseur à peu près égale.

Les deux malades, dans une première série d'expériences, ont reçu, *per os*, l'un une dose de quinine notoirement inférieure à la dose curative, l'autre une dose de stovarsolate contenant une égale quantité de quinine. Trois expériences ont été faites avec une seule dose massive : les sujets de l'expérience I ont reçu respectivement 1^g de stovarsolate de quinine et $0^g,50$ de chlorhydrate, ceux de l'expérience II $1^g,50$ de stovarsolate et $0^g,75$ de chlorhydrate, ceux de l'expérience III 2^g de stovarsolate et 1^g de chlorhydrate. Les résultats parfaitement comparables ont démontré la supériorité de l'association arsenic-quinine. En trois jours le nombre des parasites, en ce dernier cas, se trouvait réduit de 85 à 90 pour 100, alors qu'il restait sensiblement le même avec la quinine.

Dans une deuxième série, trois expériences ont été faites en utilisant les doses de 1^g de stovarsolate et de $0^g,50$ de chlorhydrate de quinine, mais administrées quotidiennement jusqu'à disparition des parasites. Le stovarsolate de quinine s'est encore montré supérieur au chlorhydrate puisqu'il a permis d'obtenir le résultat cherché en 6, 6 et 4 jours, tandis qu'il fallait 11 jours avec le second dans l'une des expériences et que les parasites continuaient à persister après le sixième jour, pour les deux autres.

Bien entendu, il ne faut voir ici que des résultats vérifiables au microscope, ne devant pas être confondus avec une cure radicale des malades dont le traitement eût dû être, dans ce but, poursuivi un temps notablement plus long.

Conclusion. — Dans les conditions d'expérience où nous nous sommes placé, la combinaison arsenic-quinine envisagée est plus active sur le paludisme de la fièvre quarte à *Plasmodium malariæ* que la quinine à dose égale donnée seule.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Influence des sels de nickel et de cobalt sur quelques diabétiques.* Note de M. **F. Rathery** et M[lle] **L. Levina**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous publions les premiers résultats obtenus à la suite d'injections prolongées chez onze diabétiques de la solution mixte de nickel et de cobalt employée par MM. Gabriel Bertrand et M. Mâchebœuf dans leurs expériences [1].

On pratiquait chez ces diabétiques des injections sous-cutanées de $2^{cm^3},5$ à 5^{cm^3} et 10^{cm^3}; ces injections étaient faites tous les deux jours. Elles ont toujours été remarquablement bien supportées : aucune douleur ni réaction locale, aucun trouble général.

Les malades ont été suivis dans certains cas plus de quatre mois, quelques-uns ont reçu jusqu'à 48 injections.

Les malades étaient longuement examinés avant le traitement; on établissait leur tolérance glucidique en leur prescrivant un régime fixe où protides, lipides et glucides étaient dosés; ils étaient maintenus à un taux fixe pendant toute la durée du traitement et un temps suffisamment prolongé avant de commencer ce traitement. Toutes précautions très importantes pour juger de l'efficacité d'un traitement quelconque chez les diabétiques.

---

(1) Voir plus haut, p. 259.

On dosait le sucre sanguin par la méthode de G. Bertrand après défécation par le réactif de Patein. On dosait également les corps acétoniques (acétone, acide diacétique) et l'acide β-oxybutyrique. La recherche du sucre urinaire était faite tous les jours ou tous les deux jours; la recherche de la glycémie et des corps acétoniques urinaires de temps en temps.

Nous avions choisi des types de malades différents : les uns atteints de diabète simple, les autres de diabète consomptif. Nous pouvons classer les résultats obtenus en deux groupes.

Premier groupe : résultats nettement positifs (5 malades). — On constate :

a. La disparition de la glycosurie au bout d'un temps variable. Cette disparition est précédée, en général, d'une augmentation temporaire de la glycosurie lors des premières injections; le sucre disparaît ensuite vers la neuvième ou la douzième; mais cette disparition est temporaire, au bout de quelques jours le sucre réapparaît; il disparaît à nouveau par une nouvelle injection pour quelques jours seulement, puis réapparaît encore. Il faut parfois 30 à 40 injections pour que la disparition du sucre soit durable.

b. L'augmentation de la tolérance. Des diabétiques qui ne supportaient pas 40g de glucides sans avoir de glycosurie arrivent à en tolérer 120g.

c. La diminution de la glycémie. Celle-ci n'est pas constante, cependant on a pu constater qu'une glycémie de 2,70 tombait à 1,94.

d. La diminution simple de la glycosurie. Celle-ci n'a de valeur que parce que nos malades étaient à un régime fixe. Il s'agissait de sujets que nous n'avons pu traiter pendant un temps suffisamment long. Il est possible qu'avec un nombre important d'injections, le résultat eût été plus net.

Conclusions. — Dans ces cas de diabète, la solution injectée paraît bien douée d'une influence nette sur la tolérance des glucides; elle l'améliore temporairement; une série d'injections amène la disparition temporaire de la glycosurie. Il suffit de pratiquer à nouveau une ou plusieurs injections pour voir encore le sucre disparaître.

Ce fait, à lui seul, indique que la solution injectée influe sur le métabolisme des glucides pendant un temps qui dépasse 24 heures; il y a là autre chose que l'influence passagère et inconstante de certaines substances chimiques employées dans la cure du diabète, comme l'antipyrine.

Cette action temporaire semble, après une série d'injections, devenir *durable*. Nous avons vu persister cette amélioration chez une malade 2 mois après toute cessation de traitement (la malade a été à ce moment perdue de vue).

On observe, d'autre part, chez certains sujets une baisse de la glycémie et une augmentation de la tolérance.

Nous ne saurions du reste être trop prudents dans nos conclusions; il

s'agit ici de travaux préliminaires. Nous ne parlons que d'améliorations, nous n'allons pas jusqu'à affirmer la guérison définitive; il faudrait une observation prolongée des malades.

Deuxième groupe : résultats négatifs (6 malades). — L'effet thérapeutique a été nul. Nous avons même après 5, 6, 9 injections constaté une aggravation de la glycosurie, une élévation de la glycémie, une augmentation de l'excrétion des corps acétoniques.

Il s'agissait dans tous ces cas de malades atteints de diabète consomptif net; nous ne nous sommes pas cru autorisés à continuer le traitement et à priver les malades d'insuline. Mais nous devons rappeler que chez les sujets du premier groupe, l'injection du médicament a commencé par provoquer une accentuation de la glycosurie et de la glycémie. On est en droit de penser que chez les sujets atteints de forme particulièrement sévère, cette première phase est peut-être plus longue et qu'en continuant le traitement on serait arrivé à un résultat thérapeutique.

Tels sont les premiers résultats cliniques que nous avons pu constater. Ils demandent à être contrôlés; la technique elle-même peut être améliorée, les doses, le nombre d'injections modifiés. Mais, tels qu'ils se présentent, ces résultats nous paraissent particulièrement encourageants. Le médicament semble doué d'une réelle efficacité chez certains diabétiques; aux doses auxquelles nous l'avons expérimenté, il est sans aucun danger. L'absence de résultat thérapeutique dans certains cas ne saurait suffire à enlever au médicament sa valeur, car nous ne saurions oublier que l'insuline elle-même est sans action aucune chez certains diabétiques. Le syndrome diabète est complexe et il est probable que sa physiologie pathologique n'est pas univoque.

La séance est levée à 15^h45^m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 19 juillet 1926.)

Note de M. *H. Deslandres*, Loi de distribution des orages magnétiques terrestres et loi correspondante de répartition des régions actives du Soleil :

Page 166, ligne 7, *au lieu de* Les trois couches sont ainsi, *lire* Les trois couches ont ainsi; ligne 11 du 2e alinéa, *au lieu de* lorsque son poids d'émission, *lire* lorsque son point d'émission.

Page 168, grand tableau, partie gauche, ligne 15, dans les deux dernières colonnes, *au lieu de* 46.9 — 45, *lire* 56.9 — 60.